



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Reaktorwerkstoffe

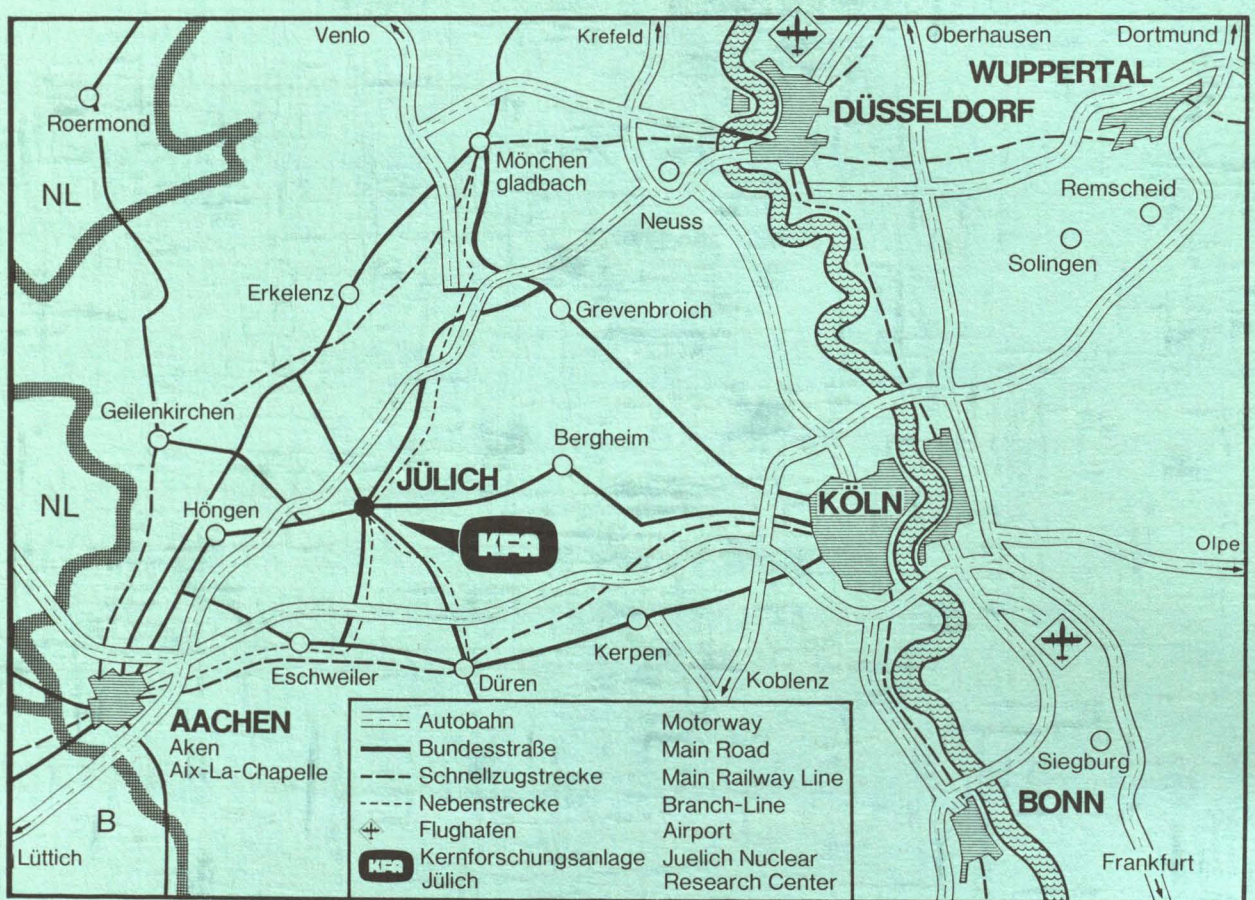
**Vorträge über beschichtete Brennstoffteilchen,
grafitische und metallische Werkstoffe
für fortgeschrittene Hochtemperaturreaktoren
auf der Reaktortagung 1978**

**Reaktortagung des Deutschen Atomforums e.V.
in Hannover vom 4. bis 7. April 1978**

zusammengestellt von

J. Rottmann

Jül - 1533
September 1978
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1533

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 1533

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Vorträge über beschichtete Brennstoffteilchen,
grafitische und metallische Werkstoffe
für fortgeschrittene Hochtemperaturreaktoren
auf der Reaktortagung 1978**

**Reaktortagung des Deutschen Atomforums e.V.
in Hannover vom 4. bis 7. April 1978**

zusammengestellt von

J. Rottmann

PAPERS ABOUT COATED PARTICLES,
GRAPHITIC AND METALLIC MATERIALS
FOR PROGRESSIVE HIGH-TEMPERATURE REACTORS
AT THE REACTOR MEETING 1978

Reactor Meeting of the German Atomic Board (Registered Organization)
in Hannover from April 4 until April 7, 1978

compiled by

J. Rottmann

ABSTRACT

This report is the compilation of contributions by co-workers of the Institute of Reactor Materials, Nuclear Research Centre Jülich, for the Reactor Meeting of the German Atomic Board (registered organization) in Hannover from April 4 until April 7, 1978. On the one hand, it deals with the written manuscripts, on the other hand with the posters introduced during the Poster Session (contributions 2, 5 and 6).

In the contributions, questions on the development, the radiation and the high-temperature behaviour and the characterization of fuel element particles are treated. Furthermore the resistance and radiation behaviour of graphitic materials are discussed. Finally, questions on the choice of high-temperature alloys for nuclear process heat facilities are discussed and the testing-equipment of the Nuclear Research Centre as well as first results of the long-time experiments are presented.

The work was performed within the frame of the projects "HTR-Fuel Element Cycle" and "Prototype Nuclear Process Heat", which are sponsored by the Federal Ministry of Research and Technology of the Federal Republic of Germany and of the state of North-Rhine-Westphalia. Partner firms, who participate in the two projects are Gelsenberg AG, Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH, Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH, Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, NUKEM GmbH, SIGRI Elektrographit GmbH/Ringsdorff-Werke GmbH, Bergbauforschung GmbH und Rheinische Braunkohlenwerke AG.

VORTRÄGE ÜBER BESCHICHTETE BRENNSTOFFTEILCHEN,
GRAFITISCHE UND METALLISCHE WERKSTOFFE
FÜR FORTGESCHRITTENE HOCHTEMPERATURREAKTOREN
AUF DER REAKTORTAGUNG 1978

Reaktortagung des Deutschen Atomforums e.V.
in Hannover vom 4. bis 7. April 1978

zusammengestellt von

J. Rottmann

KURZFASSUNG

Dieser Bericht ist die Zusammenstellung der Beiträge von Mitarbeitern des Instituts für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH auf der Reaktortagung des Deutschen Atomforums e.V. in Hannover vom 4. bis 7. April 1978. Es handelt sich hierbei teils um die Vortragsmanuskripte, teils um die während der Poster-Session vorgestellten Plakate (Beiträge 2, 5 und 6).

In den Beiträgen werden Fragen der Entwicklung, des Bestrahlungs- und Hochtemperaturverhaltens und der Charakterisierung von Kernbrennstoffteilchen behandelt. Weiterhin werden die Festigkeit und das Bestrahlungsverhalten grafitischer Werkstoffe diskutiert. Schließlich werden Fragen der Auswahl von Hochtemperaturlegierungen für Prozeßwärmeanlagen besprochen und die Prüffelder der KFA sowie erste Ergebnisse aus den Langzeitversuchen vorgestellt.

Die Arbeiten wurden im Rahmen der Projekte "HTR-Brennstoffkreislauf" und "Prototypanlage Nukleare Prozeßwärme", an denen die Partner Gelsenberg AG, Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH, Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH, Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, NUKEM GmbH, SIGRI Elektrographit GmbH/Ringsdorff-Werke GmbH, Bergbauforschung GmbH und Rheinische Braunkohlenwerke AG beteiligt sind, durchgeführt, die vom Bundesministerium für Forschung und Technologie der Bundesrepublik Deutschland und vom Land Nordrhein-Westfalen gefördert worden.

<u>Inhaltsverzeichnis:</u>	Seite
1. Entwicklungsprogramm für Abbrandpartikeln mit oxidischen Kernen zum Einsatz in kugelförmigen Brennelementen A.W. Mehner (HBK), R. Förthmann, P. Krautwasser, A. Naoumidis	1
2. Das Verhalten von unbestrahlten und bestrahlten Brennstoff- teilchen in HTR-Brennelementen bei hohen Temperaturen A. Naoumidis, W. Schenk	23
3. Charakterisierung und Spaltproduktverhalten in carbidhalti- gen oxidischen Brennstoffteilchen H. Grübmeier, A. Naoumidis, J. Rottmann, H.A. Schulze	31
4. Der Einfluß des Mikrogefüges auf das Rückhaltevermögen von PyC-Schichten für feste und gasförmige Spaltprodukte P. Krautwasser, D. Stöver (IRE)	45
5. Bruchmechanische Untersuchungen an Reaktorgraphit M. Rödig, G. Kleist, H. Schiffers, H. Nickel	57
6. Beeinflussung des Bestrahlungsverhaltens von graphitischen Materialien und pyrölytischem Kohlenstoff durch Unterschie- de im Fluß schneller Neutronen H.A. Schulze, R.-E. Schulze, W. Delle, A. Naoumidis	61
7. Untersuchungen von Hochtemperaturlegierungen für wärmeüber- tragende Komponenten der Prototypanlage Nukleare Prozeßwärme H. Schuster	69
8. Einfluß von Oxidschichten auf die Aufkohlung von Legierungen im HTR-Helium H.G.A. Bates (HTMP), L.W. Graham (HTMP), D.F. Lupton, U. Schmidt	85
9. Kriechuntersuchungen für den Qualifikationsnachweis von HTR- Legierungen G. Hachenberg, P.J. Ennis, P.L. Rittenhouse	97

ENTWICKLUNGSPROGRAMM FÜR ABBRANDPARTIKELN MIT OXIDISCHEN KERNEN ZUM EINSATZ IN KUGELFÖRMIGEN BRENNELEMENTEN

A.-W. Mehner (HOBEG mbH, Hanau)

R. Förthmann, P. Krautwasser, A. Naoumidis (KFA-Jülich, IRW)

1. Einleitung

Seit dem Beginn einer gezielten Brennstoffentwicklung für Hochtemperaturreaktoren in der Bundesrepublik Deutschland war der Th/U-Brennstoffkreislauf mit hochangereichertem Uran Referenzbrennstoffkreislauf. Das Referenzpartikel war ein Thorium-Uran-Oxidkern mit Pyrokohlenstoffbeschichtung. Dieses Mischoxidpartikel war Anfang der 70er Jahre so weit entwickelt, daß damit ein Teil der 5. und weitere Nachladungen für den AVR hergestellt und der Referenztest für den Thorium Hochtemperaturreaktor erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Die konsequente Weiterentwicklung der Hochtemperaturreaktoren führte bereits Ende der 60er Jahre zum Konzept einer Einkreisanlage mit Heliumturbine, dem HHT-Reaktor. Für dieses Konzept wurde zum ersten Mal ein Zweipartikelsystem vorgeschlagen, bestehend aus Abbrandpartikeln, die das hochangereicherte Uran enthalten, und Brutpartikeln, die das Thorium enthalten. Das dazugehörige Brennelementkonzept war die Kugel, wobei Brenn- und Brutstoffpartikeln in getrennten Kugeln enthalten sein sollten. An Partikeln und Kugeln wurden verschärfte Anforderungen bezüglich des Spaltproduktrückhaltevermögens gestellt, weil das Kühlgas direkt die Turbine treiben sollte. Dieser Entscheid wurde 1974 jedoch zugunsten des blockförmigen Brennelements vom Typ der General Atomic Company geändert. Dies beruhte auf der damals engen Zusammenarbeit mit der GAC. Zusammen mit den blockförmigen Brennelementen wurde auch das dazugehörige Partikeldesign, ein Abbrandpartikel mit geschmolzenem Uran-karbidkern übernommen und die eigenständig begonnene Entwicklung für Abbrandpartikel mit oxidischem Kern nur noch als Alternative mit geringer Priorität weitergeführt. Bezüglich des Brennelements wurde diese Entscheidung 1976 bei den Dernbacher Beschlüssen wieder rückgängig gemacht und für das HHT-Core wieder die Kugel vorgeschlagen. Dies geschah vor allem, um der geänderten Lage in USA Rechnung zu tragen.

Auch nach der Umstellung des Brennelements auf die Kugel blieb jedoch der UC_2 -Kern weiterhin Referenzkern.

Die Konsequenzen aus der Unsicherheit beim HHT-Brennelement waren eine fast brennelementunabhängige Materialentwicklung und -erprobung für das Abbrandpartikel. Bedingt durch die engen Termine, die zu Anfang des Programms gesetzt worden waren, konnte bei der üblichen Bestrahlungsdauer von mehr als 1,5 bis 2 Jahre nicht mit einer Rückkoppelung von Bestrahlungsergebnissen gerechnet werden. Das führte zu einer sehr breit angelegten Prozeßentwicklung und Bestrahlungserprobung, in die alle denkbaren Varianten mit eingeschlossen waren.

2. Zielsetzung

Die Auslegung des Brutpartikels entsprach dem damaligen Stand der Technik. Mit der Herstellung und Erprobung des Abbrandpartikels jedoch wurde in Deutschland technisches Neuland betreten. Zur Lösung der dabei anfallenden Probleme wurde ein Entwicklungsprogramm für Abbrandpartikel mit oxidischen Kernen erstellt. Hauptziel des Entwicklungsprogramms war, nachzuweisen, daß die Partikel in der für Kugeln verwendeten Matrix die Betriebsanforderungen eines Hochtemperaturreaktors erfüllen können. Im Verlauf des Entwicklungsprogramms kristallisierten sich drei Schwerpunkte heraus:

- Entwicklung und Verbesserung von Herstellungsverfahren
- Optimierung der Kernzusammensetzung
- Optimierung der Partikelgeometrie

Die nötigen Arbeiten wurden zwischen Reaktorbauer, Brennelementhersteller und Instituten sowie Abteilungen der KFA abgestimmt. Die experimentelle Durchführung lag vor allem bei der HOBEG und dem Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA. Koordiniert wurden die Arbeiten vom Programm Hochtemperaturbrennelemententwicklung der KFA und seit letztem Jahr vom Projekt Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf.

3. Auslegung

Ausgangspunkt für die Entwicklung des oxydischen Abbrandpartikels war folgende abgestimmte Auslegung:

AUSLEGUNG DES STANDARDPARTIKELS

Kern:

Material: UO_2 hochdicht
Mittl. Durchmesser: 200 μm

Beschichtung:

Dicke der	Pufferschicht	90 μm
	LTI-Schicht	35 μm
	SiC-Schicht	25 μm
	OLTI-Schicht	35 μm

Im Idealfall werden die Richtlinien für eine konsequente Partikelentwicklung aus dem Brennelementkonzept und den Bedingungen im Core des geplanten Leistungsreaktors abgeleitet. Die in den Jahren 1969 bis 1976 zwischen Kugel und Block sehr wechselhaft verlaufene HHT-Brennelemententwicklung ließ jedoch diese Vorgehensweise über längere Zeiträume nicht zu. Die Abbrandpartikelbildung verlief deshalb stark materialorientiert und nahezu brennelement-unabhängig.

4. Verfahrensentwicklung

Auf die Entwicklung und Verbesserung von Herstellungsverfahren soll nur kurz eingegangen werden. Die wichtigsten Arbeitsgebiete waren:

- Verbesserung der Kernherstellungsverfahren
- Entwicklung des Beschichtungsprozesses
- Entwicklung und Verbesserung von Prüfverfahren.

Beim Brennelementhersteller kam es dabei in erster Linie auf die Erhöhung des Durchsatzes und der Ausbeute bei gleicher Qualität und die Wirtschaftlichkeit der Prozesse an. Bereits 1974 wurden jedoch bei HOBEG die Arbeiten zur Verfahrensentwicklung vorzeitig beendet, nachdem im Rahmen des Brennelemententscheides das UC_2 -Partikel Referenzpartikel geworden war.

5. Optimierung der Kernzusammensetzung und Partikelgeometrie

Bei der Optimierung der Kernzusammensetzung wurde das Standardpartikel in folgenden Punkten abgewandelt: - Erhöhung der Kernporosität auf 20 %, Verdünnung des Brennstoffs, wobei 10 Atome Kohlenstoff auf ein Atom Uran kommen, Zugabe von spaltproduktbindenden Zusätzen wie Al_2O_3 , SiO_2 oder beiden zusammen, Zugabe von Urankarbid, wobei 0,1 Mol Urankarbid auf ein Mol Uran genügen soll.

Bei der Optimierung der Partikelgeometrie wurde das Standardpartikel nicht entscheidend verändert. Der Kerndurchmesser wurde verringert, das Puffervolumen wurde entweder erhöht oder verkleinert.

6. Begründung für die Auswahl der Varianten

Da beim Abbrandpartikel im Gegensatz zum Mischpartikel bis zu 75 % aller Schwermetallatome gespalten werden, ist die Leistungsdichte erheblich höher. Eine Erhöhung der Porosität setzt die Leistungsdichte herab und schafft zusätzliches Leervolumen zur Aufnahme der Spaltgase.

Eine Verdünnung des Kerns mit der 10-fachen Menge an Kohlenstoff ging auf Erfahrungen des Dragon Projekts zurück. Hier wurden in Treiber-Brennstäben kohlenstoffverdünnte Abbrandkerne bis zu Abbränden von 75 % fima bestrahlt, ohne Schaden zu nehmen. Zu diesem Kern existierte allerdings auch bei Dragon kein wirtschaftliches Herstellungsverfahren.

Die Zugabe von keramischen Verbindungen, z.B. Al_2O_3 oder SiO_2 wurde vom Mischoxidpartikel übernommen. Diese Zusätze sollten feste Spaltprodukte im Kern festhalten und dadurch ein SiC-Schicht ersetzen.

Die Zugabe von Urankarbid schließlich basiert auf thermodynamischen Überlegungen zum Amöbeneffekt und zum Spaltproduktverhalten in oxidischen Kernen. Der zentrale Gedanke dabei ist die Absenkung der Sauerstoffaktivität. Dadurch wird die Bildung von CO verringert. Der Transport von Kohlenstoff und damit der Amöbeneffekt werden weitgehend unterdrückt und der Gesamtgasdruck sinkt. Die Verkleinerung des Kerndurchmessers hat das Ziel, die Leistung pro Partikel zu reduzieren.

Durch die Variation des Leervolumen in der Pufferschicht sollte überprüft werden, ob die Auslegung des Standardpartikels zu optimistisch oder zu pessimistisch war.

7. Herstellung der Bestrahlungsproben

Bild 1 zeigt ein stark vereinfachtes Fließschema des Kernherstellungsverfahrens, das sowohl bei HOBEK als auch bei KFA verwendet wurde. Die Ausgangssubstanzen für die Gießlösung

Uranynitrat

Harnstoff

Hexamethylentetramin

Wasser

sind für alle Kerne gleich. Der Standardkern wird entlang der gelben Linien hergestellt. Die Kernzusammensetzung wird durch Einrühren vom Zusatzstoffen in die Gießlösung und durch die abschließende Temperaturbehandlung der Kerne verändert. Zugabe von Graphitpulver und Kalzinieren führt zu porösen Kernen, ohne Kalzinieren zu kohlenstoffverdünnten Kernen. Durch Zugabe von Ruß und Sintern bei 1700° statt 1350° entsteht Urancarbid im Kern. Zugabe von Aluminiumnitrat und kolloidalem SiO_2 führt zu Kernen mit keramischen Zusätzen. Die Kerngeometrie wird durch Eingriffe an der Gießeinheit verändert. Die Beschichtung aller Varianten erfolgte in Fließbetten, wobei jeder Kerntyp ein neues Beschichtungsentwicklungsprogramm erforderte.

Im Gegensatz zu den Arbeiten für die Prozeßentwicklung kam es bei der Optimierung der Kernzusammensetzungen und der Partikelgeometrie darauf an, eine bestimmte Spezifikation einzuhalten und zwar ohne Rücksicht auf großtechnische Brauchbarkeit des verwendeten Verfahrens. Die Arbeiten zur Probenherstellung waren so aufgeteilt, daß KFA alle Variationen der Kernzusammensetzungen und Geometrie für Brennelementtests genügend Material zur Verfügung zu haben.

8. Bestrahlungserprobung

8.1. Bestrahlungsmöglichkeiten

Schlechte Erfahrungen bei der Bestrahlung loser Partikeln in früheren Experimenten führten dazu, für alle von der KFA durchgeführten Experimente die Abbrandpartikeln in Matrixgraphit einzubetten.

Zwei Probenformen wurden ausgewählt (Bild 2):

1. Compacts: das sind Matrixgraphitzylinder die im Inneren etwa 1000 Partikel verpreßt enthalten und
2. Coupons: das sind Schreiben aus Matrixgraphit, die etwa 40 bis 60 Partikeln in einem oder mehreren konzentrischen Ringen verpreßt enthalten.

Durch diese beiden Probenformen wird erreicht, daß im Experiment genügend Partikeln vorhanden sind, um statistisch signifikante Aussagen über Schäden machen zu können, daß identifizierbare und zum Neutronenfluß fest orientierte Partikeln zur Untersuchung der Schadensmechanismen und zum Kernschwellen vorliegen und daß der vorhandene Bestrahlungsraum optimal ausgenützt wird. Die Bestrahlungserprobung wurde in Kapseln im Reaktor BR2-Mol durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden wichtige Varianten außerdem noch in Jülich, Studsvik und Dragon als Teilbeladung mitbestrahlt. Die bisher durchgeführten Experimente lassen sich in vier Gruppen aufteilen:

1. Experimente in gespülten, instrumentierten Kapseln, mit dem Hauptziel, die beste der eingesetzten Varianten herauszufinden;
2. Experimente in gespülten, instrumentierten Kapseln mit dem Hauptziel, eine oder zwei Varianten in einem spezifizierten Brennelement zu überprüfen;
3. Experimente im Dragon Reaktor unter Leistungsreaktorbedingungen, wobei die Brennelementaspekte Priorität besitzen;
4. Experimente anderer Institutionen, die uns Bestrahlungsraum für Vergleichsbestrahlungen zur Verfügung gestellt haben. Dabei handelt es sich um gespülte, instrumentierte Kapseln aus Studsvik und um Zentralpositionen im Dragon Reaktor.

8.2. Bestrahlung im BR2

Im folgenden wird kurz auf die Bestrahlungsmöglichkeiten im Reaktor BR2-Mol eingegangen. Bereits zu Beginn der Bestrahlungsexperimente standen hier erprobte C-Rigs zur Verfügung. Dieser Rigtyp wird in ein Brennelement eingesetzt und kann in den Abschaltphasen in Positionen höheren und niedrigeren Flusses umgesetzt werden. Dieses Rig besitzt eine gespülte, instrumentierte und eine nicht gespülte uninstrumentierte Kapsel. Die nutzbare Länge beträgt 350 mm, der nutzbare Durchmesser beträgt 21,5 mm. Bild 3 zeigt schematisch den Querschnitt durch solch eine Kapsel in beladenem Zustand.

Bei der Erprobung von Abbrandpartikeln kann zur Verminderung des thermischen Flusses und damit der Partikelleistung dieses Rig auch mit Silberschil-
den versehen werden. Durch ein geeignetes Umsetzprogramm war diese Maßnahme
aber später nicht mehr nötig.

Während der Bestrahlung wurden laufend Brennstofftemperatur und Spaltgas-
freisetzung überwacht. Da aber immer mehrere Partikelsorten in einer Kapsel
untergebracht waren, konnte eine Erhöhung der Spaltgasfreisetzung nie einer
bestimmten Sorte zugeordnet werden. Dies wird erst möglich, wenn nach Be-
strahlungsende einzelne Preßlinge ausgeheizt werden und ihre Spaltgasfrei-
setzung gemessen wird.

9. Nachuntersuchung der Experimente

Bild 4 zeigt ein verallgemeinertes Ablaufschema für die Nachuntersuchung
vom Partikelexperimenten mit Abbrandpartikeln. Grundsätzlich wird alles
nachuntersucht, was zum Experiment gehört, um auch die Bestrahlungseinrich-
tungen verbessern zu können. Jedoch kommen die wichtigsten Ergebnisse aus
der Untersuchung von Bestrahlungskapseln, Probenträgern, Preßkörpern und
losen Partikeln sowie die Auswertung von Monitoren zur Messung des thermi-
schen und schnellen Fluß.

Ebenso wie bei der Herstellung wurde auch bei der Nachuntersuchung von be-
strahlten Abbrandpartikeln Neuland betreten. Deshalb mußten in der KFA Ver-
fahren neu entwickelt werden oder bereits bestehende Nachuntersuchungsver-
fahren an die Besonderheiten der Abbrandpartikeln angepaßt werden. Dazu ge-
hörten chemische oder elektrolytische Zerlegung von Preßkörpern zur Gewin-
nung loser Abbrandpartikeln, Röntgenaufnahmen bestrahlter Coupons zur Aus-
messung der Amöbeneffekts und des Kernschwellens, Ausheizen von festen
Spaltprodukten und deren Bestimmung in Graphitscheiben durch β -Autoradio-
graphie zur Bestimmung defekter SiC-Schichten unter intakten PyC-Schichten,
Mikrosondenuntersuchungen von Spaltproduktausscheidungen in hochabgebrann-
ten Kernen zur Überprüfung der Wirksamkeit spaltproduktbindender Zusätze
und der Absenkung der Sauerstoffaktivität durch Zugabe von Urankarbid.

Eine bereits für andere Partikeltypen entwickelte Methode zur Spaltgas- und
CO-Bestimmung in Seibersdorf wurde mit Erfolg auf Abbrandpartikeln angewandt.
Bei der Bestrahlung von Partikeln bis zu hohen Abbränden und Fluenzen schnell-

ler Neutronen bei hohen Temperaturen können folgende Effekte auftreten, die zur Zerstörung des gesamten Partikels führen können:

- Druckkesselversagen
- Neutroneninduzierte Risse
- Kernwanderung im Temperaturgradienten
- SiC-Korrosion.

Neben diesen Schadensmechanismen wurden bei Abbrandpartikelvarianten noch folgende Änderungen im Kern beobachtet:

- Entmischung der Phasen
- Fließen von Kernmaterial
- Schwellen von Kernen

Zur Veranschaulichung der genannten Effekte ist im Anhang eine Serie von keramografischen Schliffen zusammengestellt, die im folgenden diskutiert wird.

10. Diskussion der Keramografie

Auf Bild 5 sieht man ein Standardpartikel nach 71 % fima und einer Dosis schneller Neutronen von $9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ bei 1250°C . Alle äußeren Hüllschichten sind intakt geblieben, das Partikel war so ausgelegt, daß der Amöbenefekt nicht zu Schäden führte. Ähnliches Verhalten zeigen Kerne mit 20 % Porosität. Rechts sieht man, daß die SiC-Schicht eines Standardpartikels an einer Stelle korrodiert ist. Dieser Effekt wurde nur sehr selten beobachtet. Er wird darauf zurückgeführt, daß bei einer oder der anderen Charge während der Beschichtung mit Siliziumkarbid Chlorspuren durch die innere hochdichte Schicht dringen und während der Bestrahlung als Chlorverbindung das Siliziumkarbid angreifen.

Bild 6 zeigt einen ausgeprägten Amöbenefekt in Abbrandpartikeln, die bei 1700°C bestrahlt worden sind. Die Abbildung verdeutlicht, daß die Amöbe nicht nur durch den Gradienten im Preßkörper, sondern durch den Gradienten im Partikel selber hervorgerufen wurde, der durch einen Spalt zwischen Pufferschicht und innerer hochdichter Schicht entstanden ist.

Bild 7 zeigt einen oxidischen Kern mit Karbidzusatz. In allen Fällen ist die Siliziumkarbidschicht und die äußere Hüllschicht intakt geblieben. Amöbenefekt konnte nirgends festgestellt werden. Die Annahme, daß das Sauer-

stoffpotential durch den Karbidzusatz abgesenkt und damit der Amöbenefekt unterdrückt wird, hat sich also bestätigt. Diese Aussage gilt für einen Abbrand von 53 % (links), 69 % (mitte) und 71 % (rechts).

Die im mittleren Bild zu sehende Schädigung der inneren Pyrokohlenstoffschicht ist durch schnelle Neutronen hervorgerufen. Hier wurden die falschen Abscheidungsbedingungen für den Pyrokohlenstoff gewählt, so daß die Anfangsanisotropie zu hoch war. Durch einen dieser Risse, und das ist besonders bemerkenswert, ist eine Mischung aus Kernmaterial und Spaltprodukten bis zur SiC-Schicht gedrungen. Es ist aber keinerlei Korrosion zu beobachten. Das bedeutet, daß die Spaltprodukte allein keine SiC-Korrosion verursachen.

Bild 8 zeigt einen Kern mit Al_2O_3 -Zusatz nach 69 % fima. Es ist eine Entmischung zu beobachten. Wir nehmen an, daß die Risse in der Pufferschicht ebenso wie vorhin in der inneren hochdichten Schicht aufgrund hoher Dosis schneller Neutronen zustande gekommen sind. Dann ist das plastische Kernmaterial in diese Risse hineingeschwollen und hat zur Zerstörung des Partikels geführt. Rechts sieht man einen Kern mit Al_2O_3 - und SiO_2 -Zusätzen. Auch hier ist eine Entmischung zu beobachten. Die Schichten blieben aber alle intakt. Dunkelgrau sind die Zusätze, hellgrau die Schwermetallphasen und weiß die Spaltprodukteinschlüsse. Die beiden letzten Sorten besitzen keine Siliziumkarbidsperrschicht, weil die keramischen Zusätze ja als Ersatz für eine solche Schicht gedacht waren. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß bei diesen hohen Abbränden unverhältnismäßig viel Zusätze in das Partikel eingebracht werden müssen. Dadurch wird der Kern zu groß und die Wiederaufbearbeitung komplizierter. Außerdem können diese Partikel nicht verwendet werden, weil Pyrokohlenstoffhüllschichten bei hohen Fluenzen schneller Neutronen permeabel werden und dadurch keine Spaltgasrückhaltung gewährleistet ist.

Bild 9 zeigt einen Oxidkern mit Kohlenstoffverdünnung. Die Sperrschicht und die äußere Schicht blieben auch hier intakt. Die ursprüngliche Form des Kerns ging verloren. Auch die Pufferschicht ist verschwunden.

Neben der Auswertung einzelner keramografischer Schliffrispe wurde nach Vorliegen aller Ergebnisse mit der Querauswertung begonnen. Für die Untersuchung des Kernschwellens liegen erste Ergebnisse vor (siehe Bild 10).

Es zeigt sich, daß UCO-Kerne nur die Hälfte der Volumenzunahme zeigen wie UO_2 -Kerne.

11. Zusammenfassung

Das Entwicklungsprogramm hat im Augenblick folgenden Stand erreicht:

Die Bestrahlungserprobung aller hergestellten Varianten ist bis auf einen Massentest mit Kugeln im Versuchsreaktor der Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor abgeschlossen. Der größte Teil der Nachuntersuchungen ist beendet und weitgehend ausgewertet. Die noch ausstehenden Untersuchungen dienen meist dazu, qualitativ festgestellte Verhaltensweisen zu quantifizieren. Dazu werden vor allem Mikrosondenuntersuchungen, Gasdruckmessungen und Ausheizexperimente eingesetzt. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Abbrandpartikeln mit hochdichten UO_2 -Kernen mit und ohne Urankarbidzusatz und PyC-SiC-PyC-Beschichtung verhielten sich einwandfrei bis über einen Abbrand von 70 % fima hinaus bei Temperaturen bis 1250° und einer Dosis schneller Neutronen um $9 \times 10^{21} \text{cm}^{-2}$, $E > 16 \text{fJ}$. Hüllschichtdefekte konnten mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Andere Effekte führten nicht zu Schäden.
2. Ein positiver Einfluß der höheren Kernporosität zeigte sich nicht.
3. Keramische Zusätze sind für Abbrandpartikeln ungünstiger als ein SiC-Sperrschicht.
4. Die Unterdrückung des Amöbeneffekts durch karbidische Kernzusätze konnte demonstriert werden. Gasdruckmessungen (CO -Druck) haben gezeigt, daß ein verringertes Sauerstoffpotential vorliegt und daher im bestrahlten Partikel eine Kernwanderung im Temperaturgradienten verhindert wird.
5. Kohlenstoffverdünnte Kerne zeigen zwar ein brauchbares Bestrahlungsverhalten, die geringere Festigkeit der Kerne macht aber eine Beschichtung in großen Mengen unmöglich.
6. Kleine Kerndurchmesser sind unwirtschaftlich in der Herstellung und verbessern das Bestrahlungsverhalten in der Matrix nicht.

11. Folgerungen

Da die getesteten Partikeln in diesem Erprobungsprogramm höheren Belastungen hinsichtlich Temperatur, Abbrand und Fluenz schneller Neutronen ausgesetzt waren, als im Betrieb eines HTR Kugelhaufenreaktors zur Prozeßwärme und Stromerzeugung auftreten, können diese Abbrandpartikeln mit hochdichten oxidischen Kernen und TRISO-Beschichtung in solche Reaktoren eingesetzt werden. Das abgeschlossene Entwicklungsprogramm vermittelt außerdem wertvolle Informationen für die Weiterentwicklung von Abbrandpartikeln, wenn aufgrund der Proliferationssicherheit Kerne mit mittelangereichertem Uran hergestellt werden sollen. Das ausgezeichnete Verhalten des UO_2 -Kerns mit UC-Zusatz und sein höheres Potential für schärfere Bestrahlungsbedingungen haben dazu geführt, daß für diese Variante die Verfahrensentwicklung wieder aufgenommen wurde und weitere Experimente zur Optimierung des UC-Gehalts geplant sind. Nach seiner Qualifikation soll der Oxidkern mit UC-Zusatz den derzeitigen UC_2 -Referenzkern ablösen. Damit werden dann auch alle Vorteile des wirtschaftlichen Herstellungsverfahrens für oxidische Abbrandkerne voll ausgenutzt.

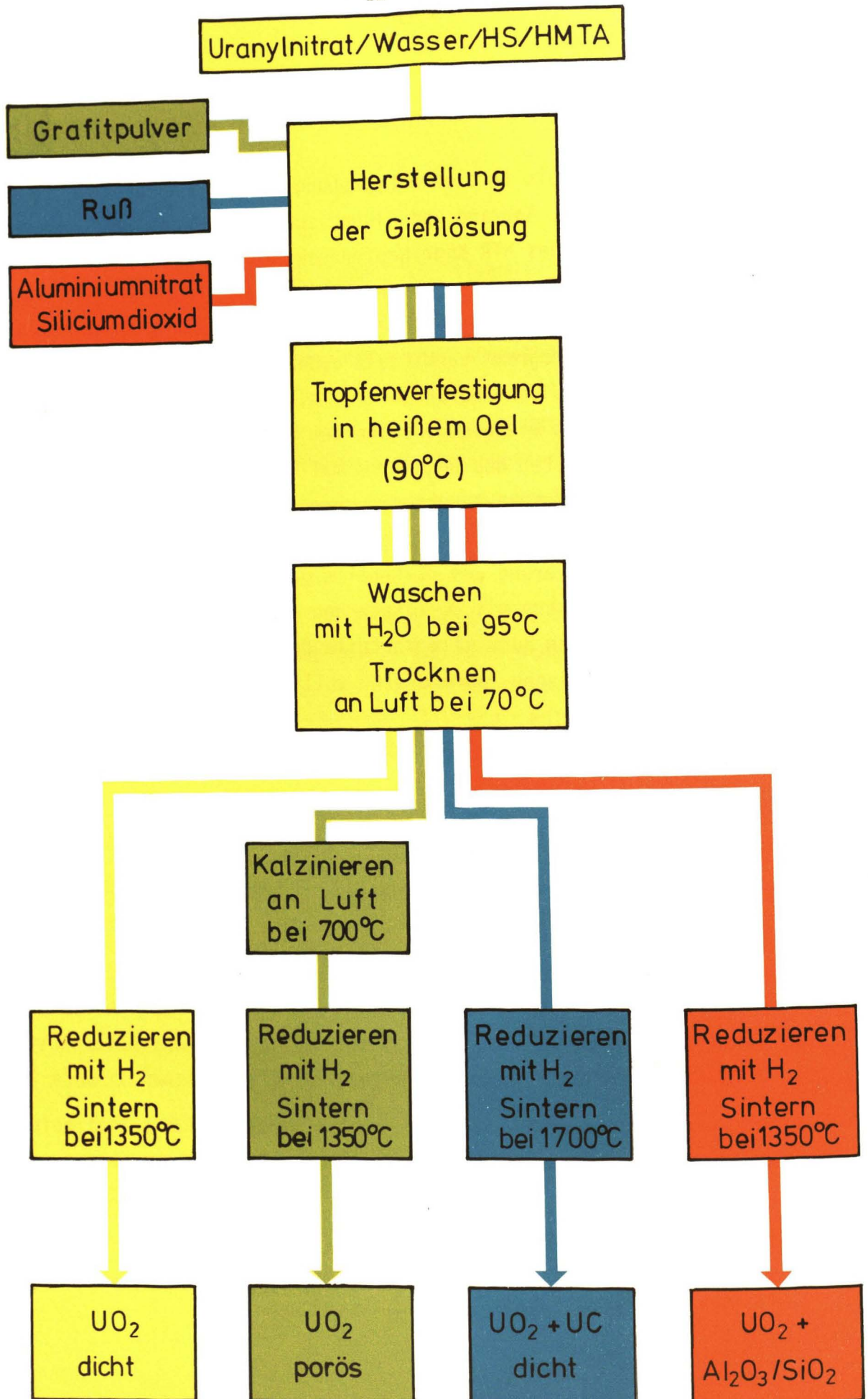
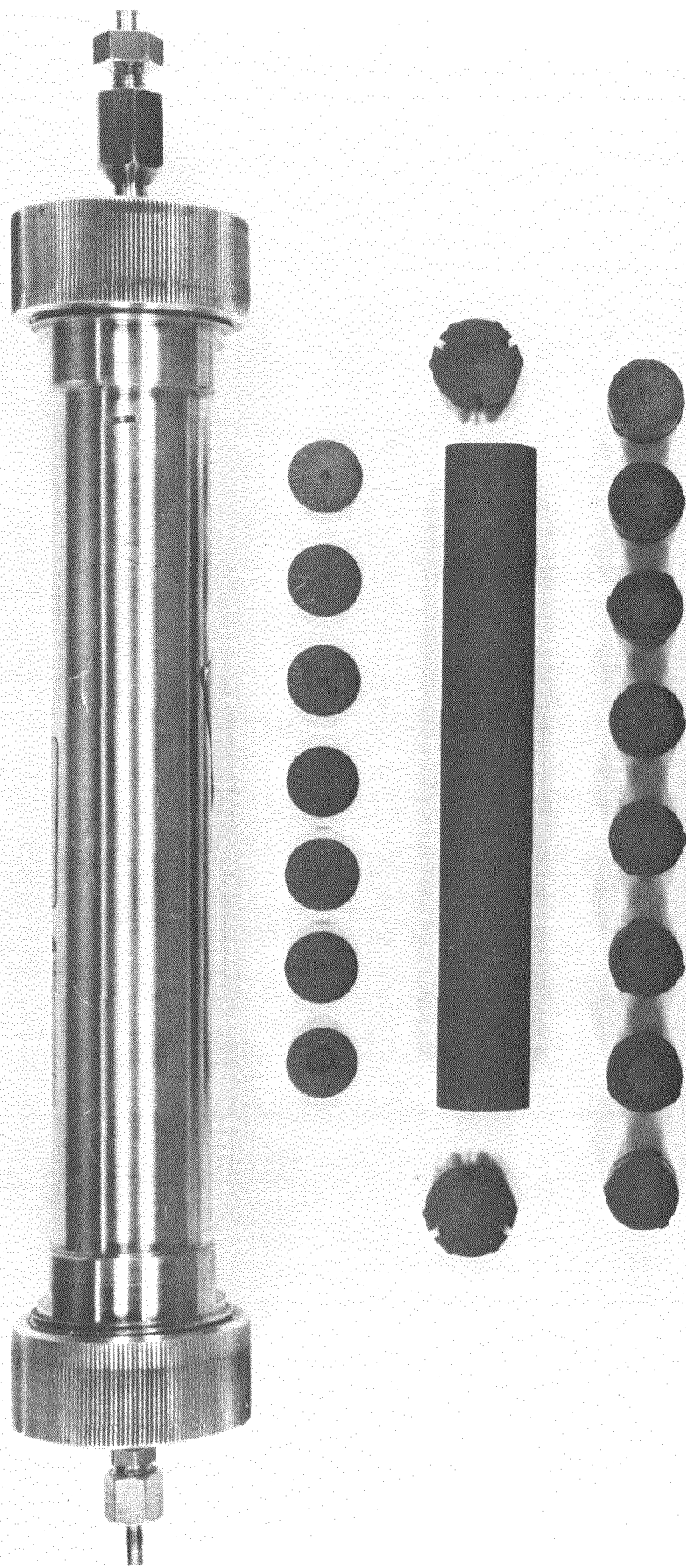
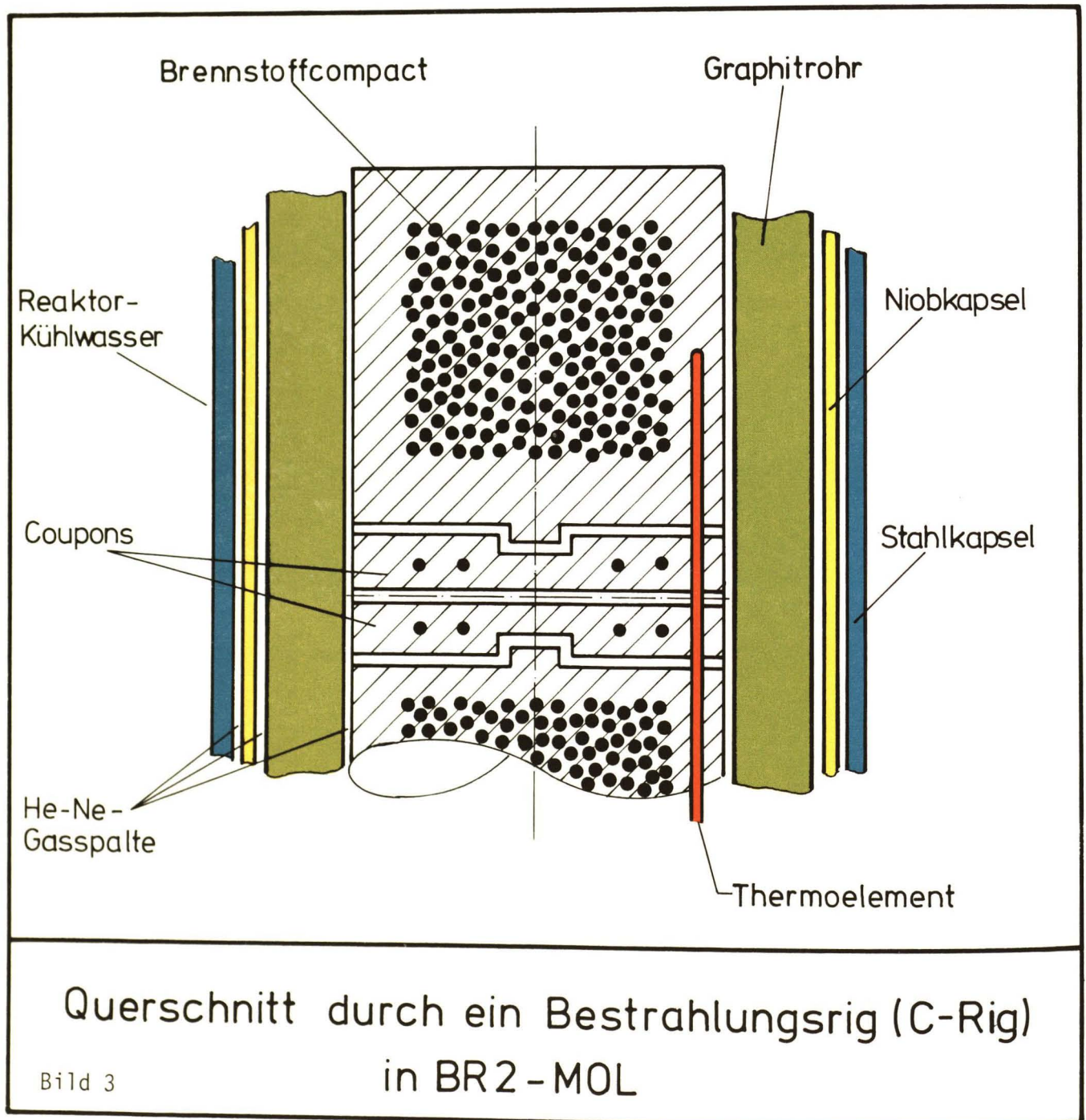


Bild 1 Fließschema für die Herstellung verschiedener Typen oxidischer Abbrandkerne nach dem H-Verfahren



Capsule and experimental fuel for the experiment
BR2-P14

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31



ABLAUF EINER NACHUNTERSUCHUNG (schematisch)

Kapselzerlegung

- Untersuchung der Metallteile
- Untersuchung der Graphitteile
- Auswertung der Monitore

Untersuchung von Compacts und Coupons

- Mikroradiografie
- Keramografie
- Gewinnung loser Partikel

Untersuchung loser Partikel

- Abbrandmessung
- Dimensionsmessung
- Gasdruckmessung
- Mikrosondenuntersuchung
- Bestimmung des Defektanteils
- Klärung der Schadensmechanismen

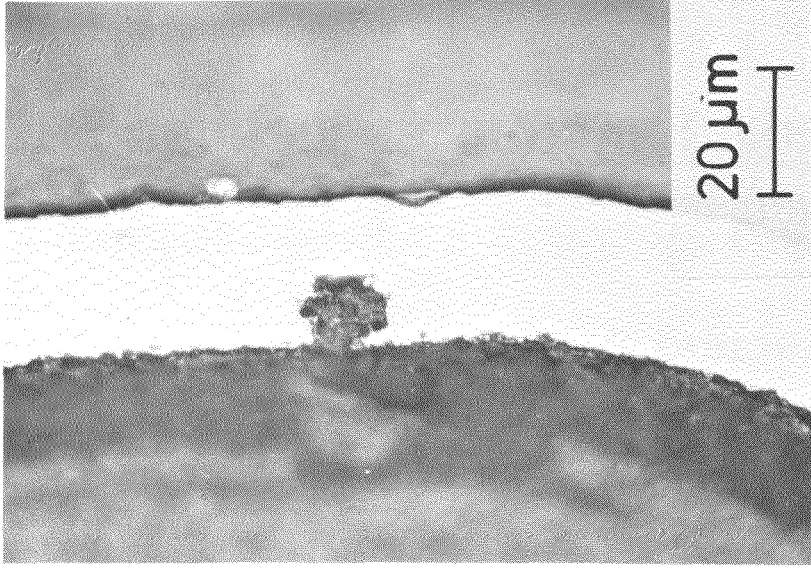
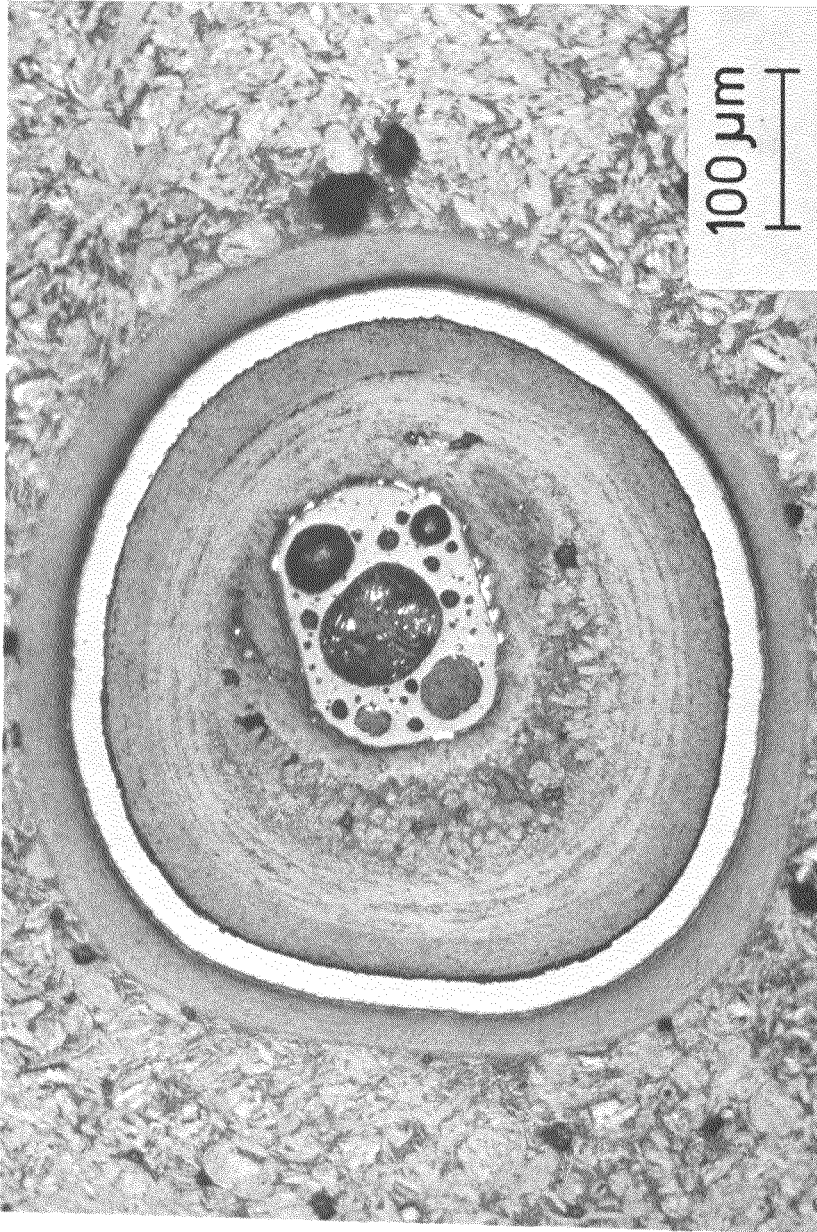
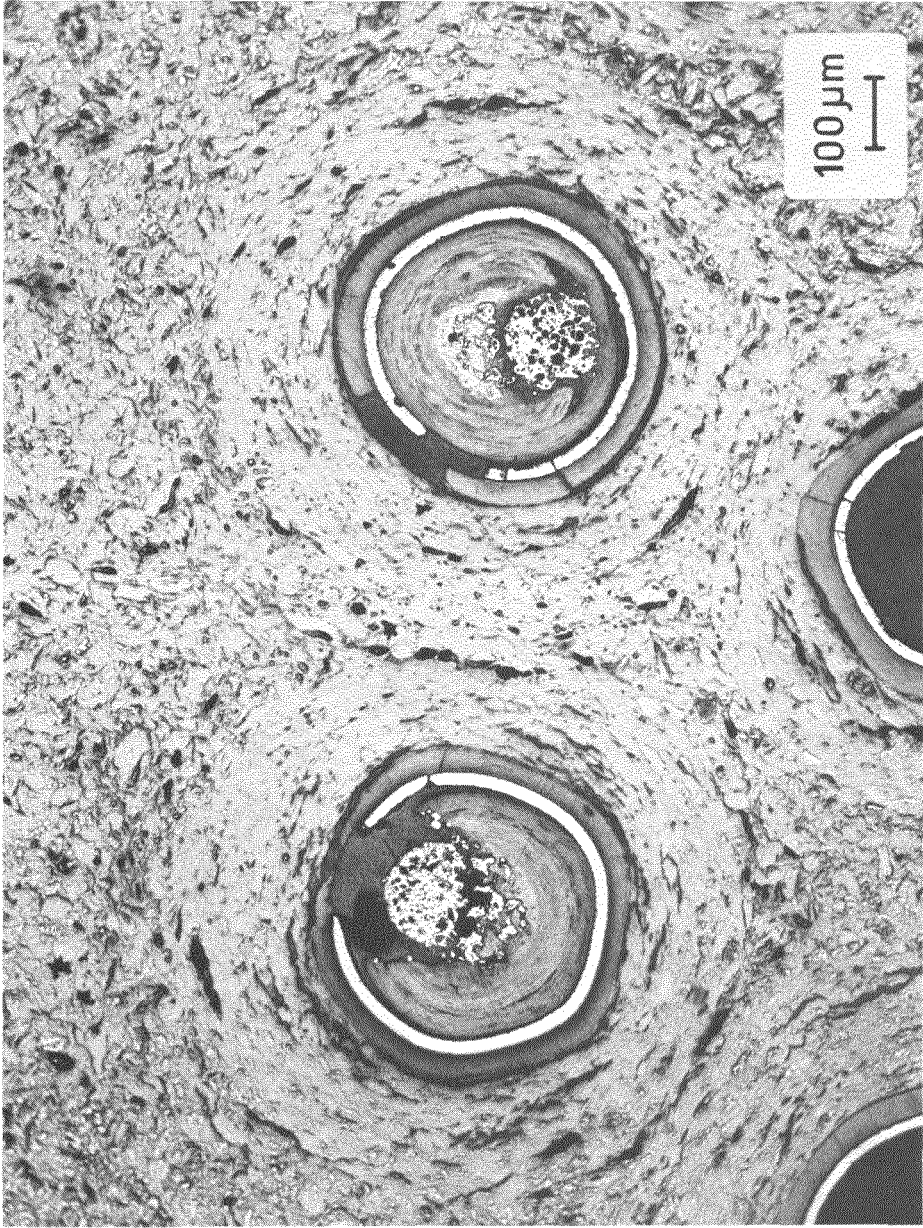


Bild 5

Bestrahltes Abbrandpartikel mit UO₂-Kern und
SiC-Zwischenschicht



	Kernwanderung in Abbrandpartikeln (Amoebeeffekt)	IRW

Bild 6

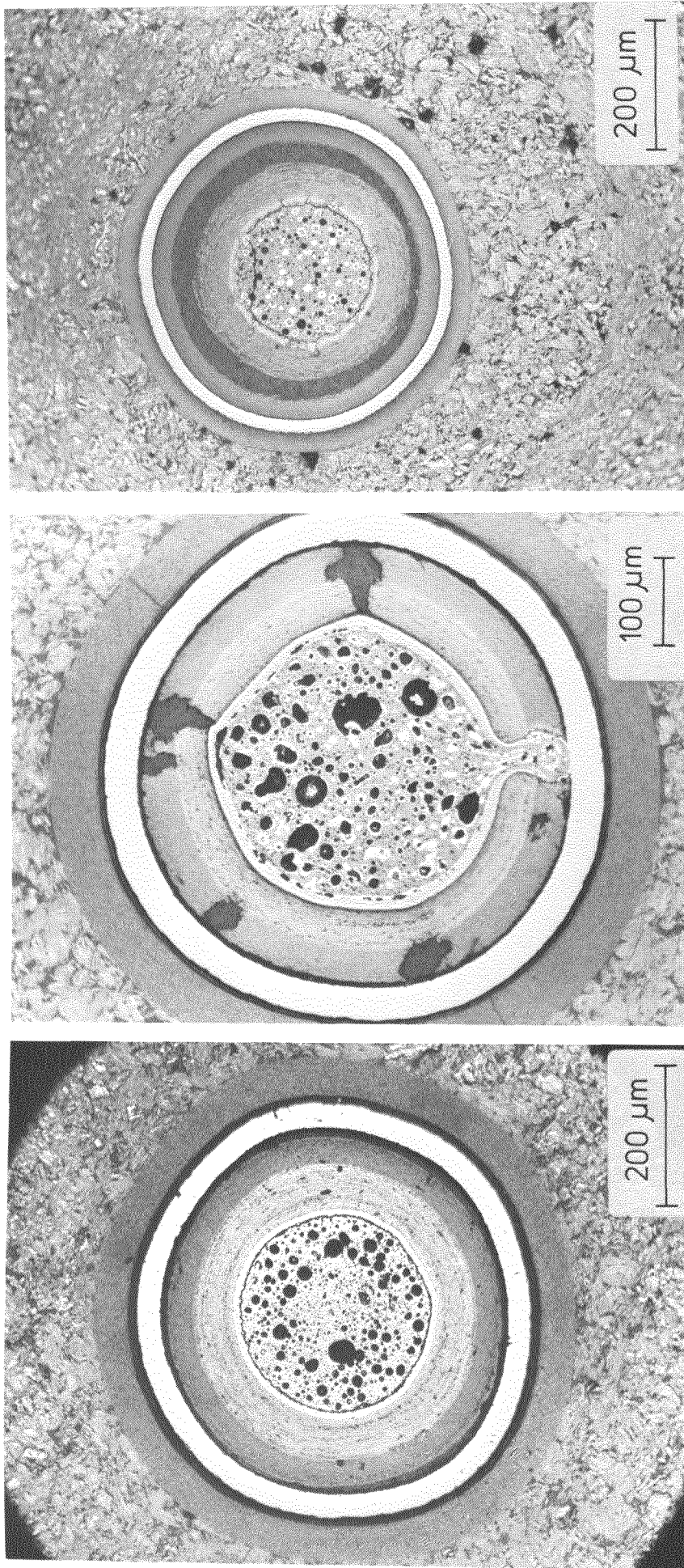
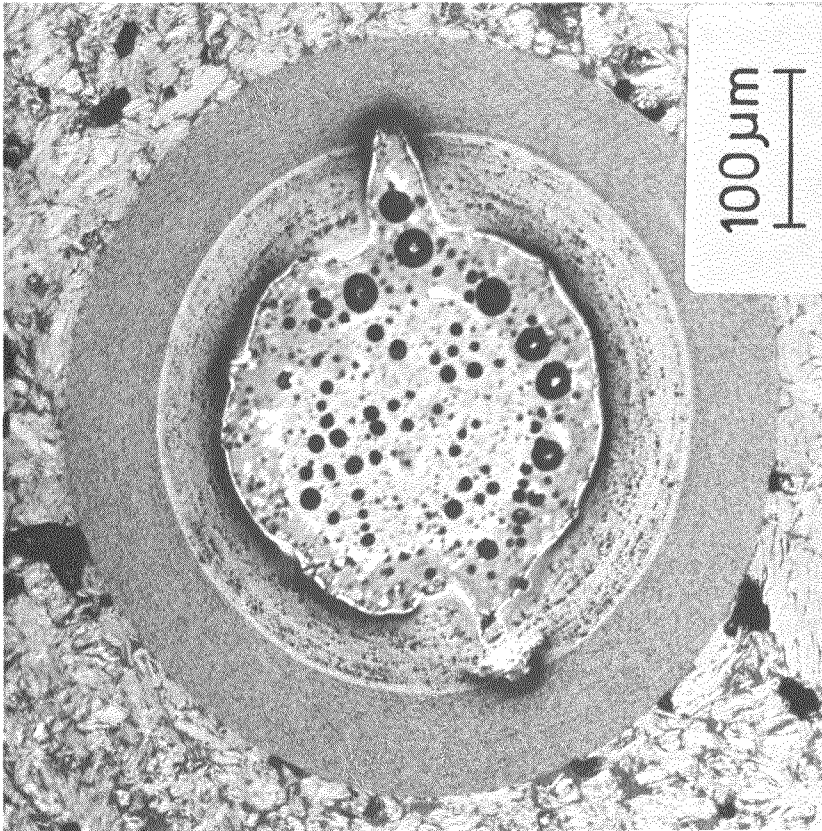
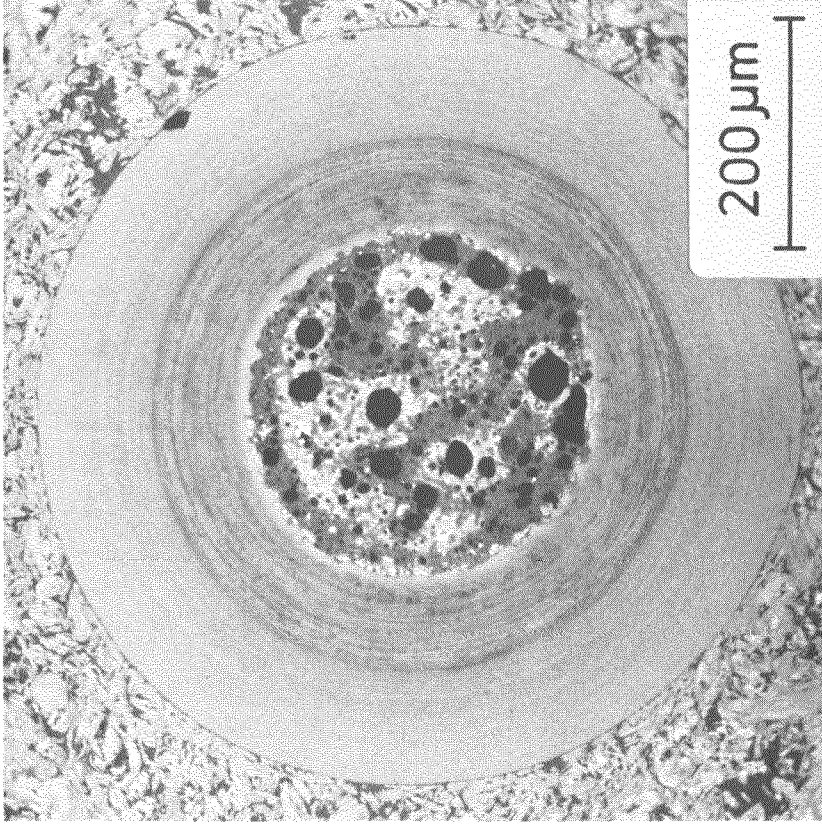


Bild 7

Bestrahlte Abbrandpartikeln mit carbidhaltigen Uranoxidkernen



$\text{UO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$



$\text{UO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$

Bestrahlte Abbrandpartikeln mit keramischen Kernzusätzen

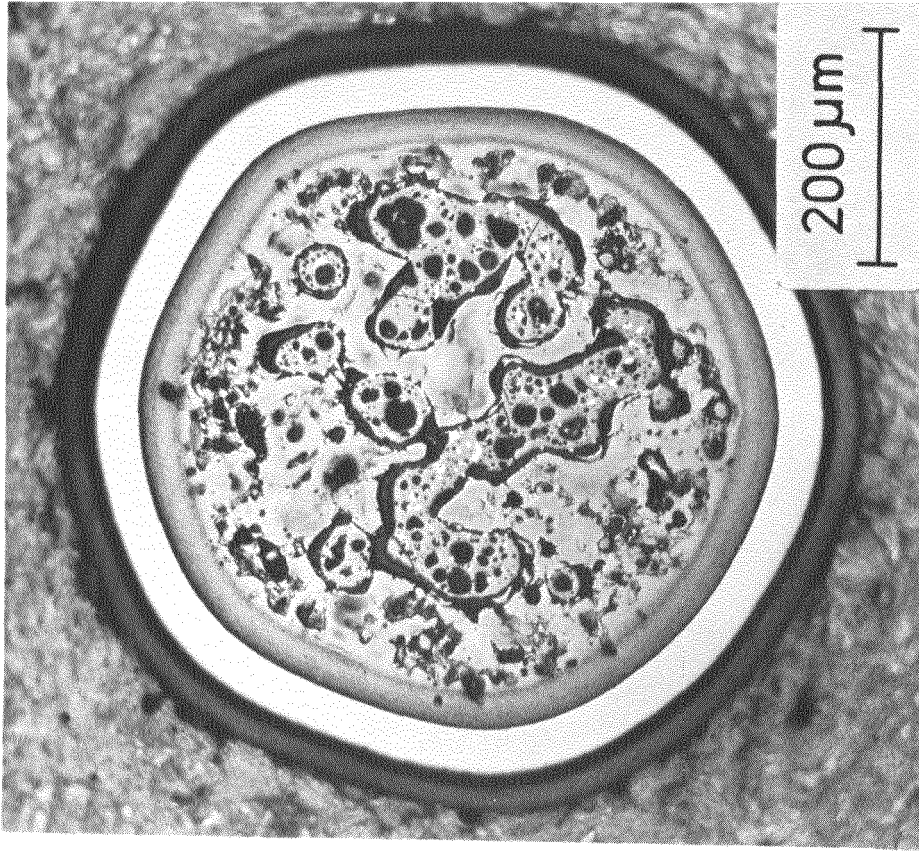
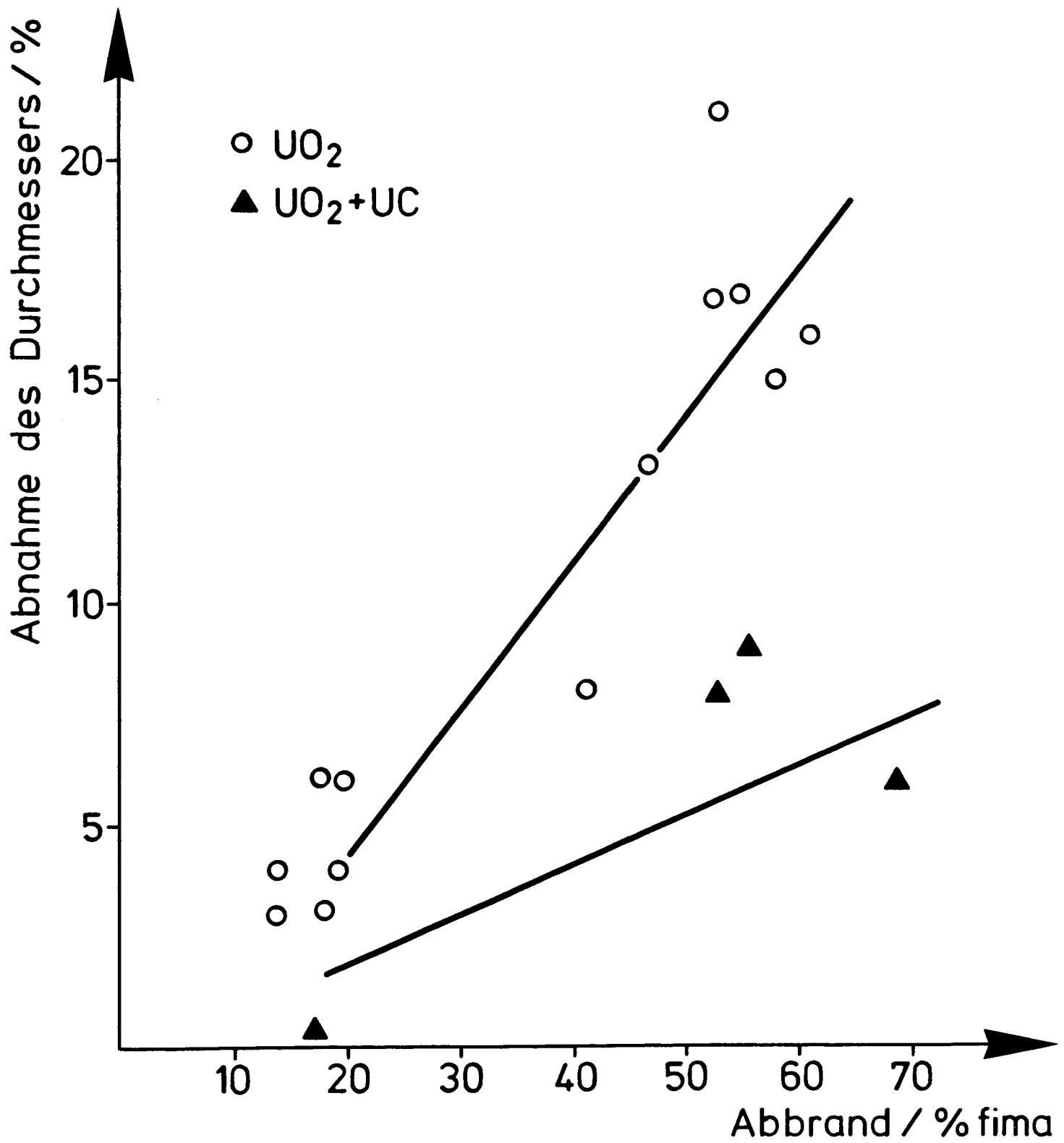


Bild 9 Bestrahltes Abbrandpartikel mit
kohlenstoffverdünntem Oxidkern



Kernschwellen infolge Abbrand

DAS VERHALTEN VON UNBESTRAHLTEN UND BESTRAHLTEN BRENNSTOFFTEILCHEN IN HTR-BRENNELEMENTEN BEI HOHEN TEMPERATUREN

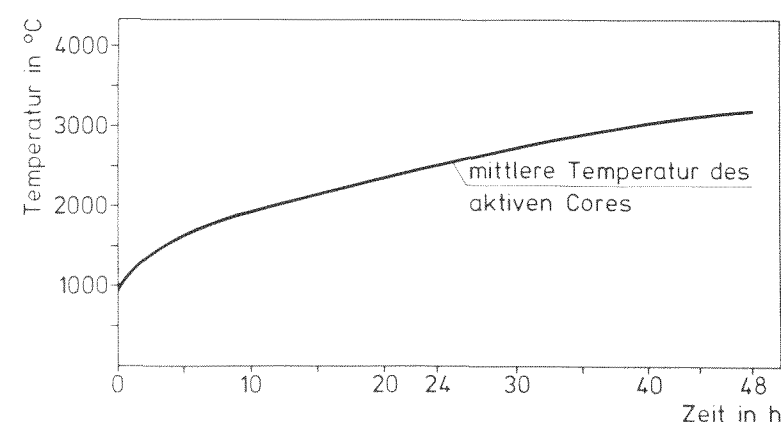
A. NAOUMIDIS, W. SCHENK



Institut für Reaktorwerkstoffe

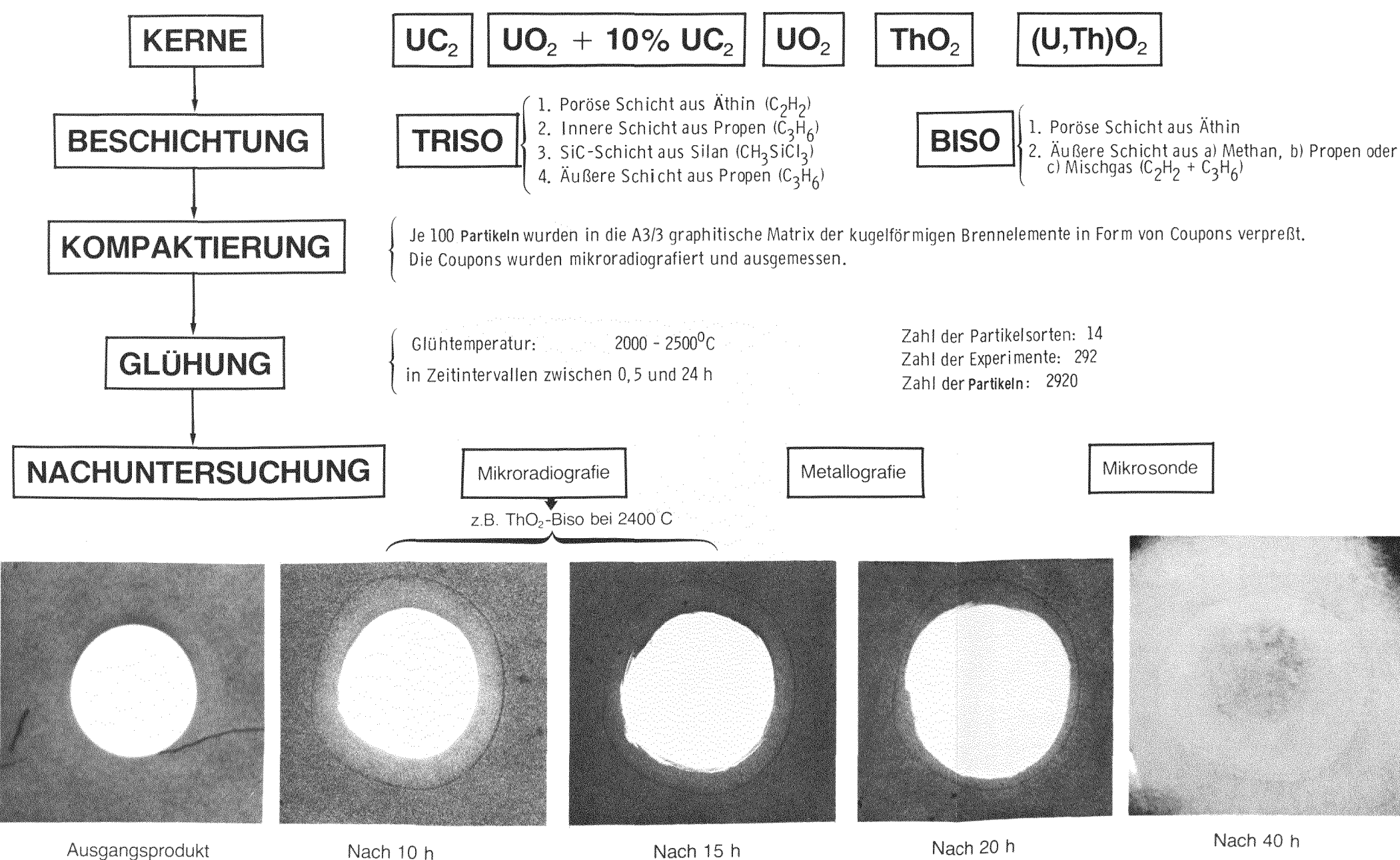
PROBLEMSTELLUNG

Bei einem über den größtanzunehmenden Unfall hinausgehenden Störfall eines HTR, d.h. bei Kühlmittelverlust verbunden mit einem Ausfall aller Notkühlsysteme, kann eine ungehinderte Core-aufheizung auftreten, bei der abhängig von der Anlagengröße die Temperatur der BE bis zu 2500°C ansteigen könnte.

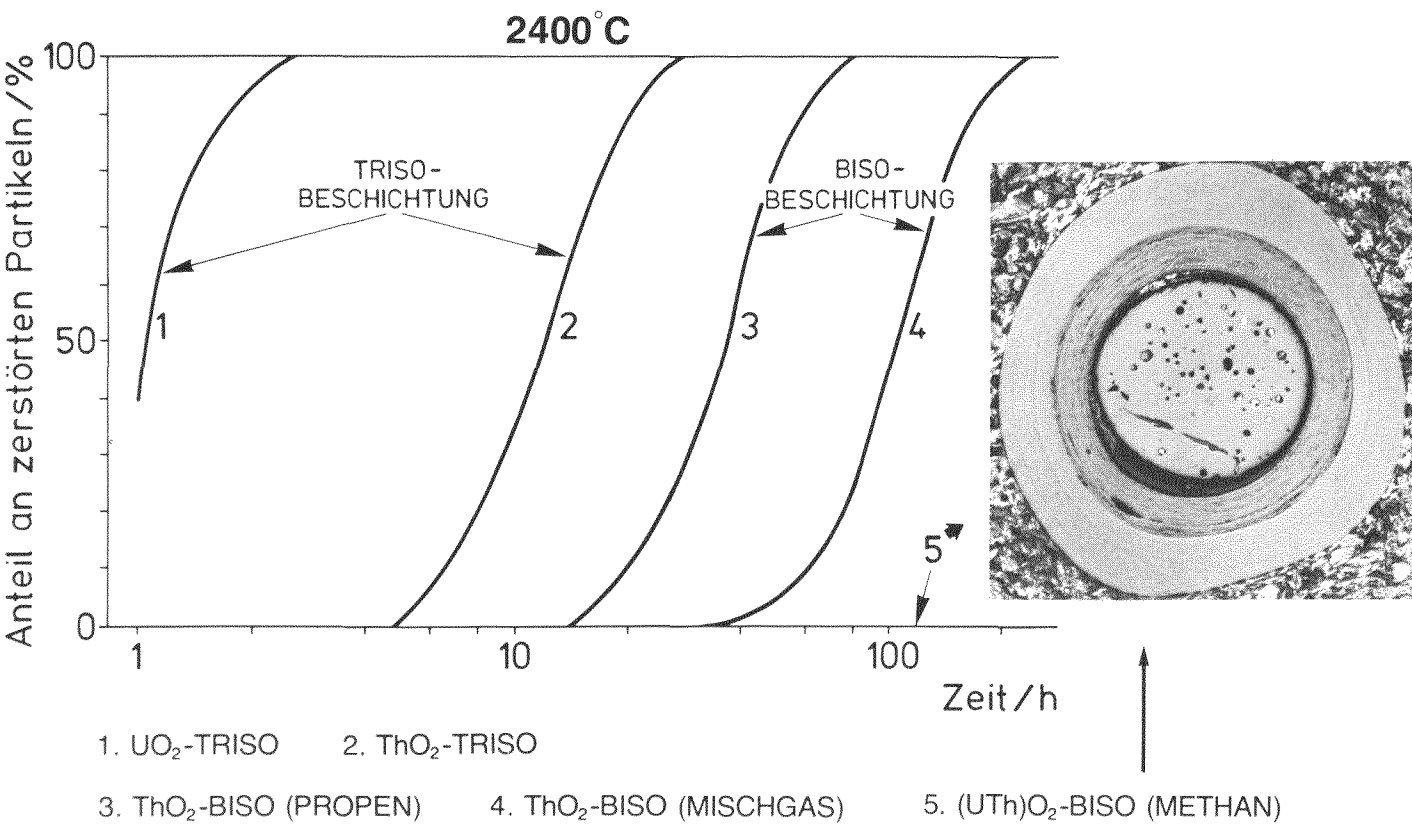
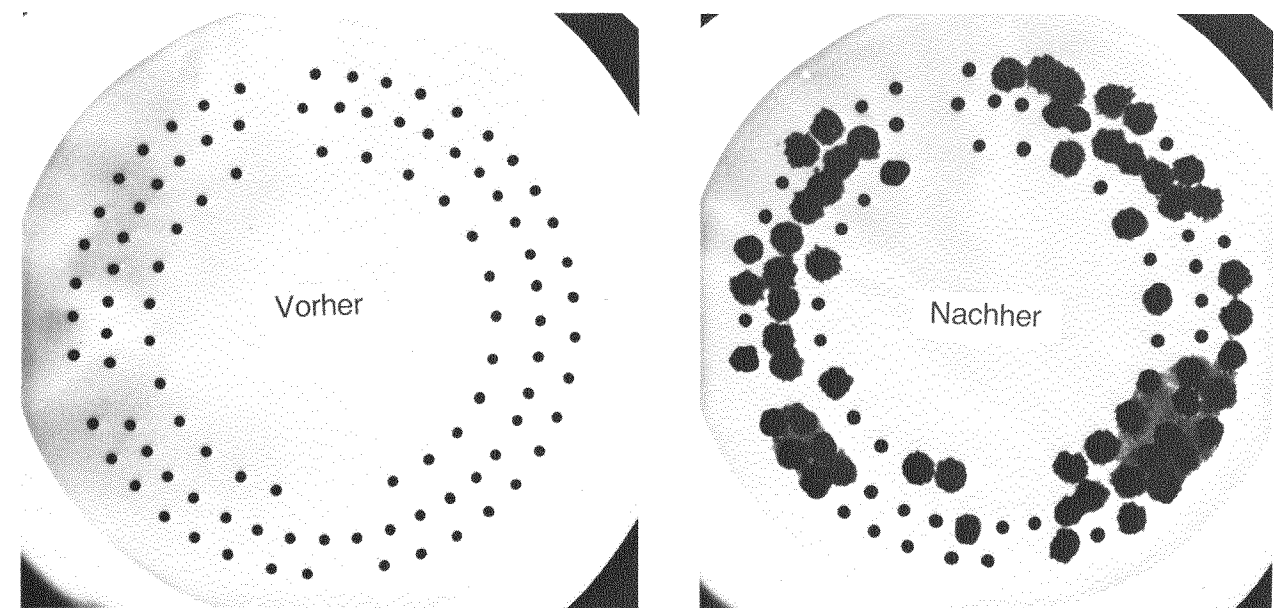


Um die Auswirkung solcher Störfälle abschätzen zu können, müssen quantitative Daten erstellt werden. Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung der Versagensmechanismen von unbestrahlten Brennstoffteilchen sowie der Freisetzung von gasförmigen und festen Spaltprodukten aus bestrahlten kugelförmigen Brennelementen bei Temperaturen bis 2500°C.

UNTERSUCHUNGSSCHEMA FÜR UNBESTRAHLTE TEILCHEN



1. Verhalten oxidischer Teilchen

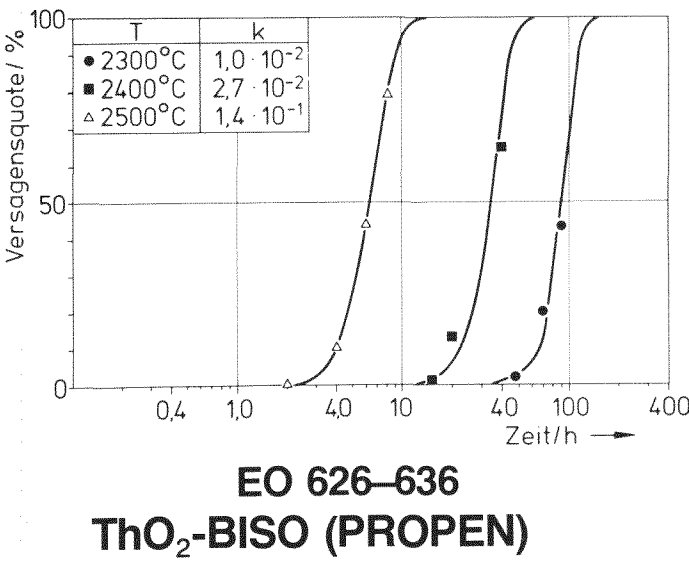
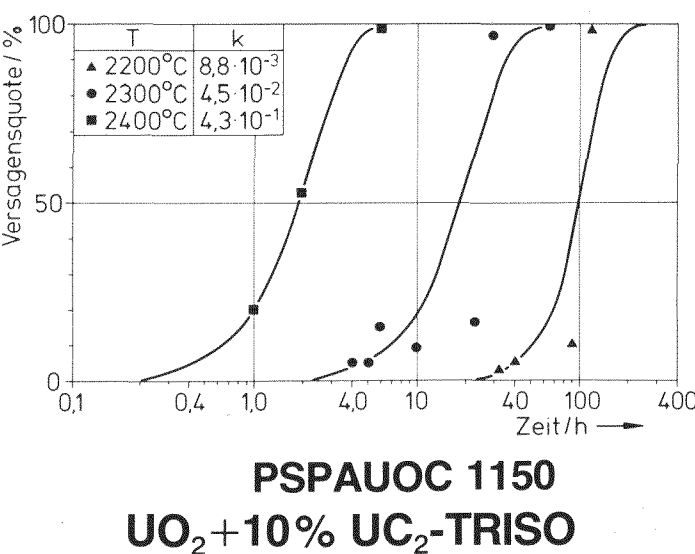
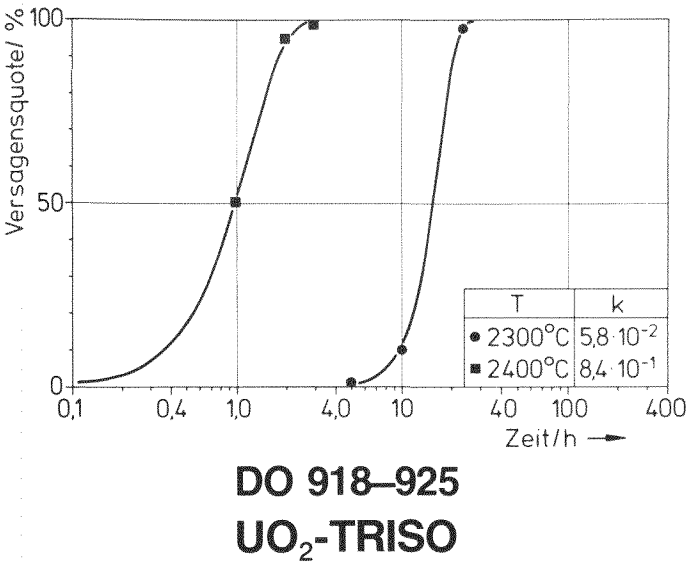
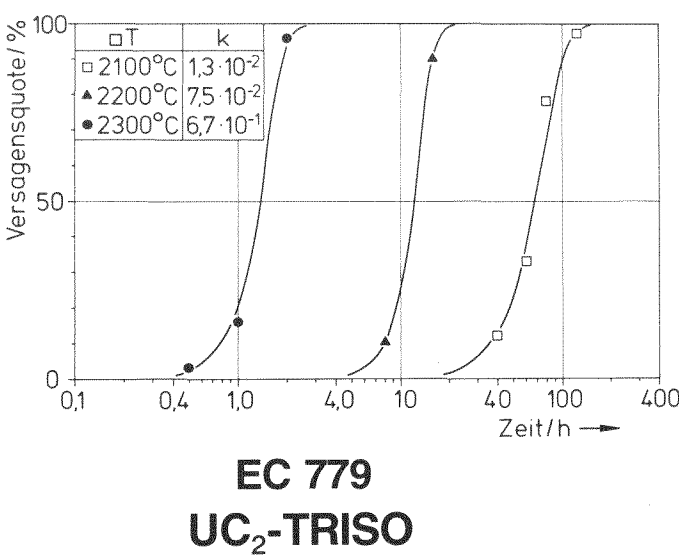


Das Schwermetall aus oxidischen Teilchen wandert in die Pyrokohlenstoffschicht und anschließend in die umgebende graphitische Matrix, wenn die Oxide von Uran und Thorium (MO₂) sich unter Freisetzung von Kohlenmonoxid nach der Reaktion



zum Carbid umwandeln. Solange die Beschichtung der Teilchen gasdicht ist, wird die Freisetzung von CO und somit die Reduktion des Oxids verhindert. Das Ergebnis kann durch eine sehr unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit von CO in verschiedenen Pyrokohlenstoffarten gedeutet werden.

2. Versagenskinetik



Die gezeichneten Kurven in diesen Diagrammen sind durch die Näherungsfunktion

$$y = 100 \left\{ 1 - e^{-(kt)^n} \right\}$$

aus den Meßdaten errechnet worden. Aus den k-Werten wurden die scheinbaren Aktivierungsenergien des Versagensprozesses dieser Teilchentypen bestimmt.

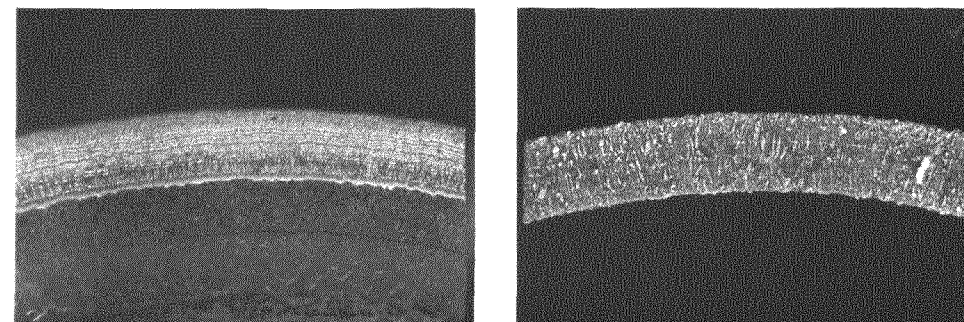
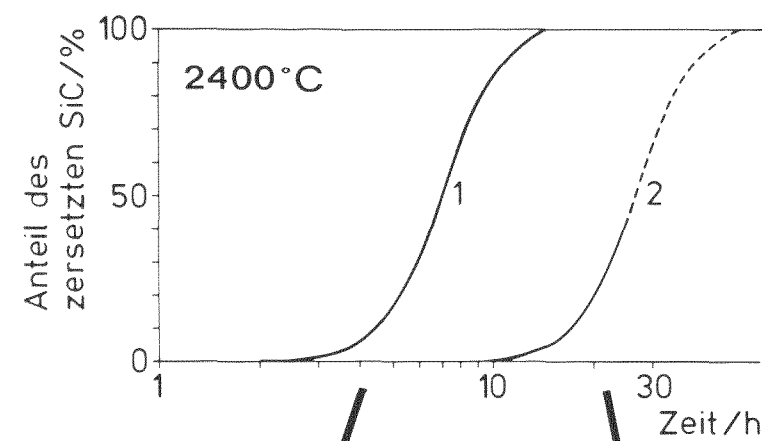
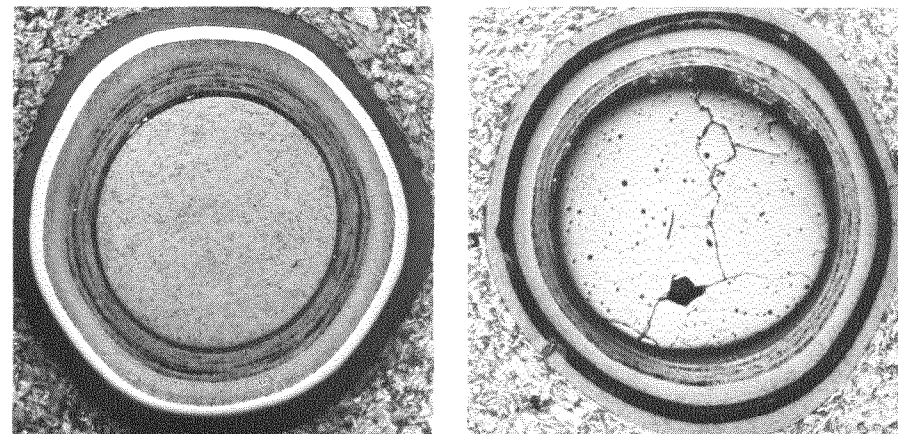
Teilchensorte	Aktivierungsenergie/MJ · Mol ⁻¹
EC 779	1,06
DO 918-925	1,47
PSPAUOC 1150	1,16
EO 626-636	0,87

ERGEBNISSE AUS DER GLÜHUNG BESTRAHLTER B.E.-KUGELN

3. SiC-Zersetzung

Vorher

Nach 10 h bei 2400°C



Das SiC der Zwischenschicht wird bei den hohen Temperaturen ($T > 2100^{\circ}\text{C}$) zersetzt und hinterläßt an dieser Stelle eine Lücke. Die Zersetzungsgeschwindigkeit für zwei verschiedene Teilchensorten (Diagramm) zeigt, daß diese sehr unterschiedlich sein kann, abhängig von der Stöchiometrie des SiC und seines Gefüges (vergleiche dazu die zwei Ätzbilder).

PARTIKELDATEN

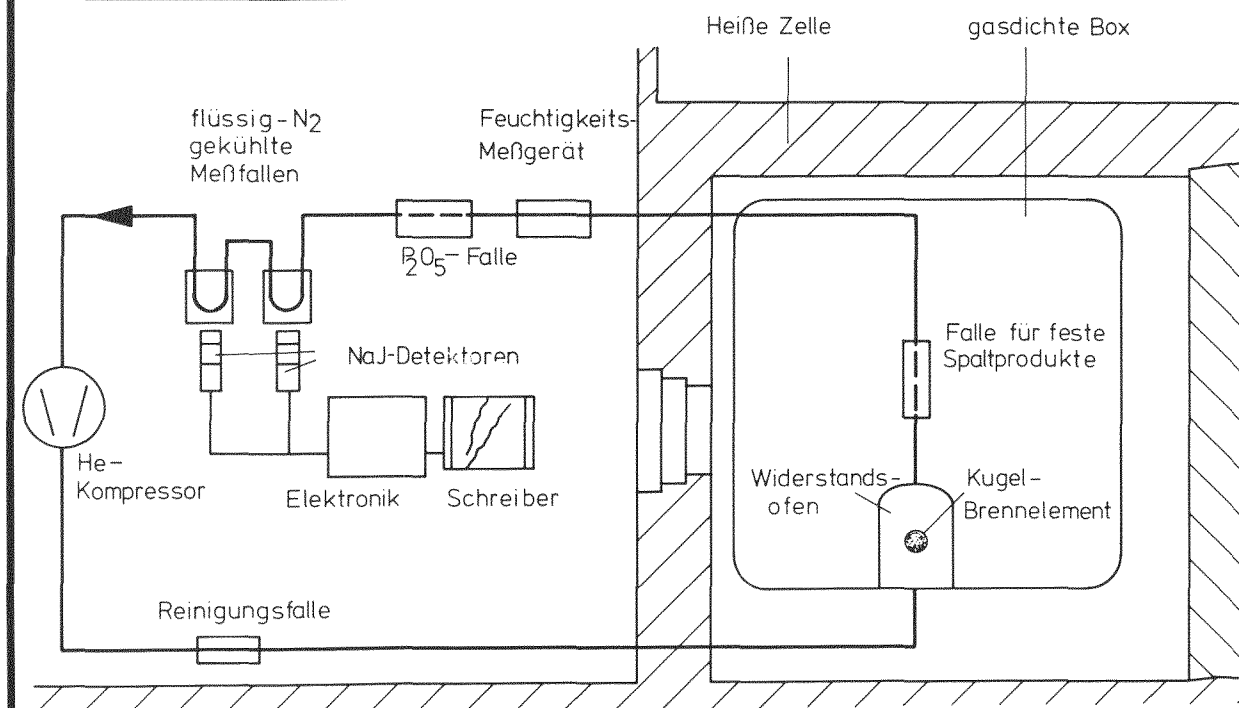
Kernzusammensetzung: (U, Th)O₂
 Kerndurchmesser: 400 µm
 Beschichtungsgas: CH₄
 Partikeldurchmesser: 770 µm

BRENNELEMENTDATEN (GO-Typ)

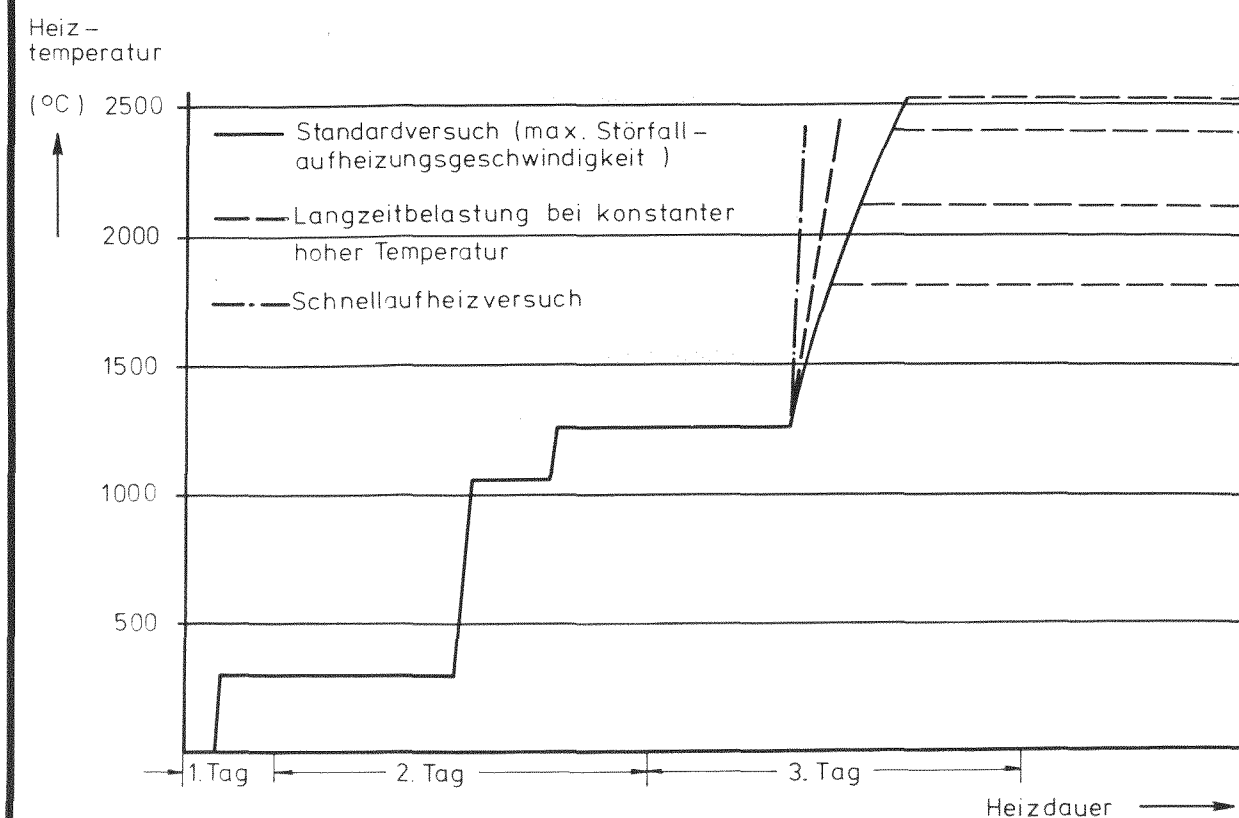
U-235: 1,0 g
 Th: 4,96 g
 Schwermetall insgesamt: 6,0 g
 Anzahl der Partikel im BE: 20800
 Partikelbeladung: 7,6 Vol-%

BESTRAHLUNGSDATEN

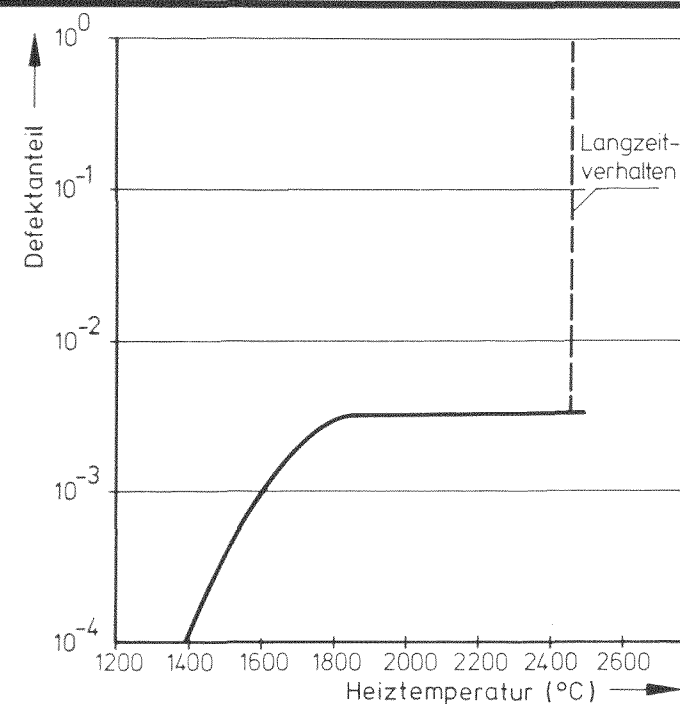
Abbrand: 12,3 16,1% fima
 Schnelle Fluenz: ($E > 0,1 \text{ MeV}$)
 ($1,5 \dots 3$) 10^{21} cm^{-2}
 max. BE-Leistung: 1,8 kW
 max. Brennstofftemperatur: 1300°C



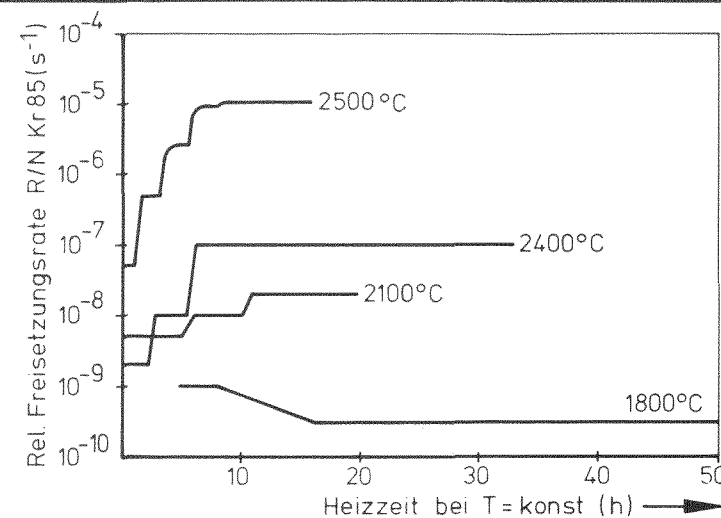
DIE APPARATUR
 Mit der Spaltgasausheizapparatur kann die während des Heizens freigesetzte Kr-85 Menge kontinuierlich gemessen werden. Diese Messung läßt Rückschlüsse auf Partikeldefekte zu.



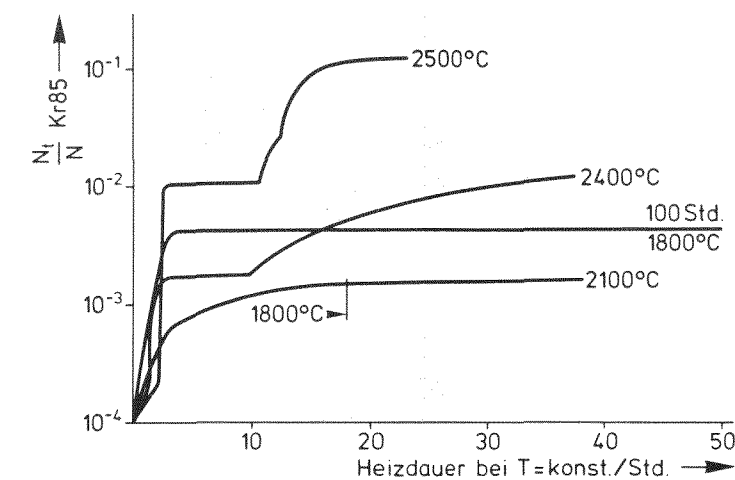
AUFHEIZPROGRAMM
 Das Aufheizprogramm bis 1300°C wurde nach mehreren Vorversuchen erarbeitet und es simuliert für die Partikel annähernd die Reaktorbedingungen vor den Temperaturtransienten.



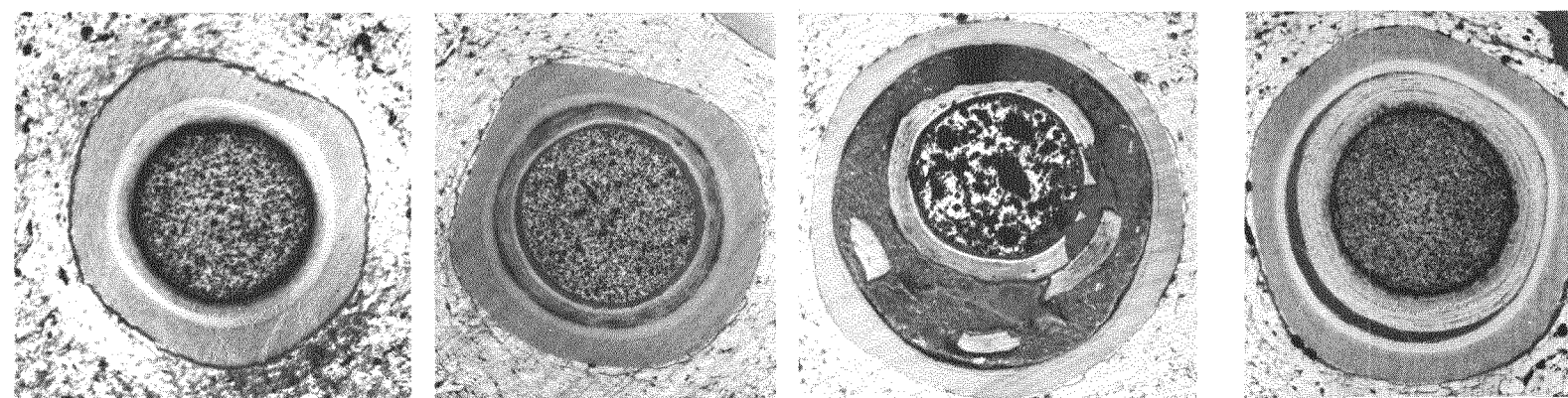
Die aus den Kr-85-Messungen ermittelten Partikeldefektanteile erhöhen sich erst bei 2500°C nach mehreren Stunden merklich.



Bei konstanter Temperatur ändert sich die relative Kr-85-Freisetzungsrates in den ersten Stunden bis auf einen gleichbleibenden Endwert.



Die relative integrale Kr-85-Freisetzung steigt, abhängig von den Partikeldefektanteilen, ebenfalls erst bei 2500°C nach mehreren Stunden wesentlich über 1%.



Ungeheizt

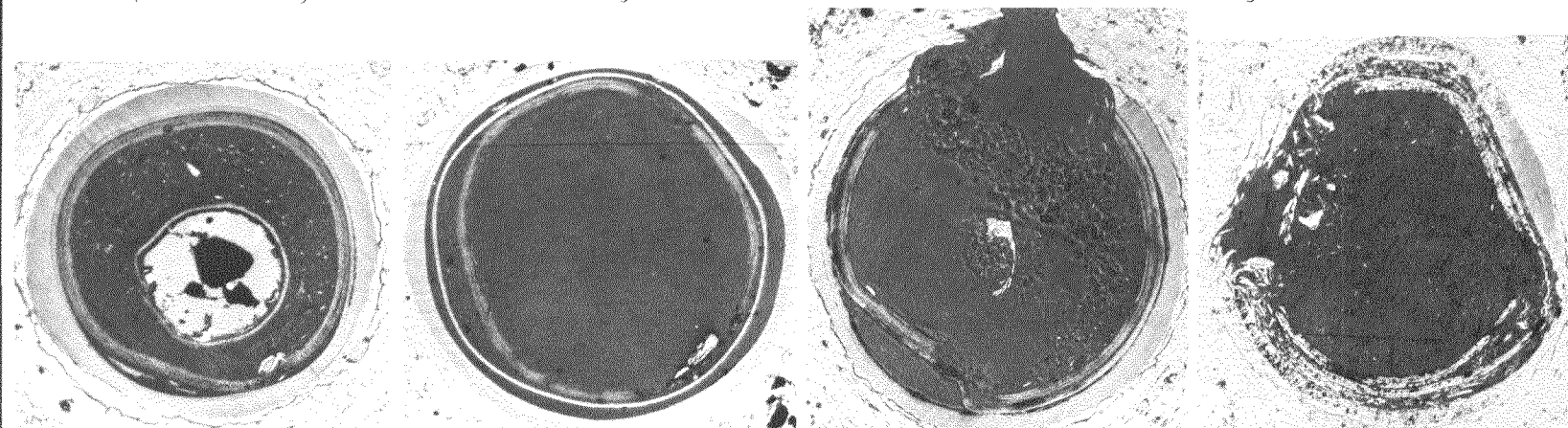
1900°C
GO -14%fima

2500°C

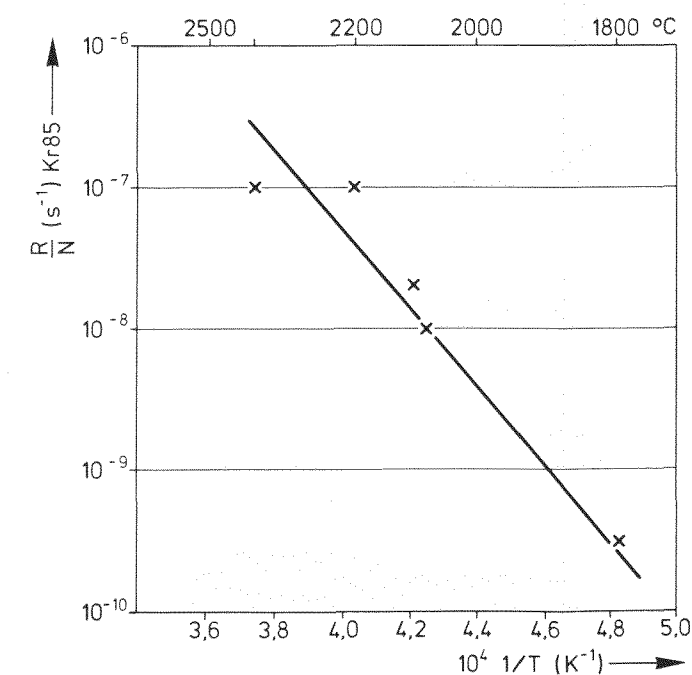
2500°C
THTR

Die Partikel aus AVR-BE mit einem Abbrand von etwa 14% fima zeigen Veränderungen, die durch die Temperaturbelastungen bis 1900 bzw. 2500°C erzeugt wurden.

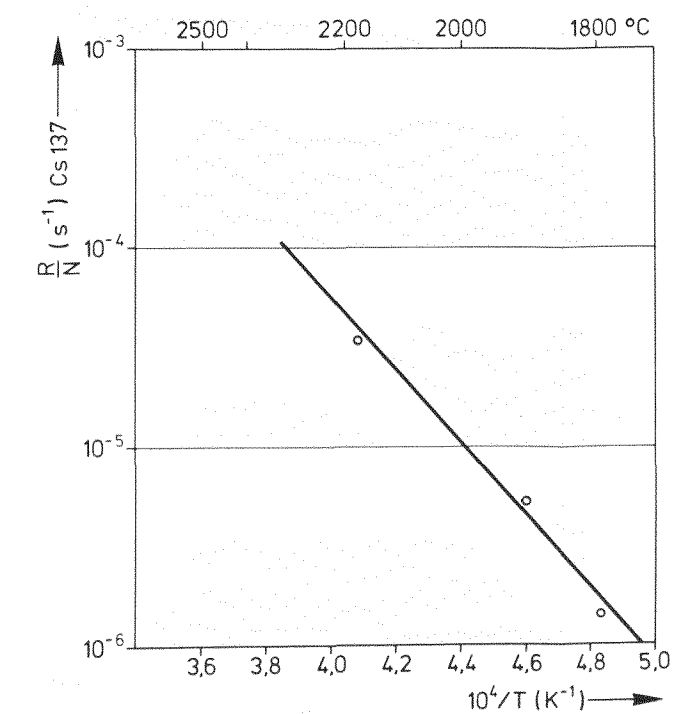
Wesentlich geringer sind die Veränderungen dieses nur bis 5% fima abgebrannten THTR-Partikels



Schadensablauf von hochabgebrannten Partikeln (14% fima) nach mehreren Stunden Heizzeit bei etwa 2500°C



Die nach mehreren Stunden Heizzeit sich einstellenden Kr-85-Gleichgewichtsfreisetzungsergebnisse über 1/T aufgetragen eine Arrheniusgerade.



Aus Inventarmessungen vor und nach den Heizversuchen wurden Cs 137-Freisetzungsrates abgeschätzt.

CHARAKTERISIERUNG UND SPALTPRODUKTVERHALTEN IN CARBID-
HALTIGEN OXIDISCHEN BRENNSTOFFTEILCHEN

H. Grübmeier, A. Naoumidis, J. Rottmann, H.A. Schulze
Institut für Reaktorwerkstoffe, Kernforschungsanlage Jülich GmbH

1. Einleitung:

Beim sogenannten Zweipartikelsystem des HTR-Brennstoffkreislaufs werden Brut- und Brennstoff getrennt in zwei verschiedenen Partikelsorten, nämlich den Brutpartikeln einerseits und den Abbrandpartikeln andererseits untergebracht. Die Abbrandpartikeln, die maximale Abbrandwerte bis etwa 75 % fima aushalten müssen, unterliegen hierbei extremen chemischen Veränderungen. Einschränkungen in der Verwendbarkeit solcher Partikeln, wie sie bei hohen Temperaturen, verbunden mit gleichzeitigen Temperaturgradienten auftreten können, sind davon abhängig, ob Carbide oder Oxide als Kernmaterial Verwendung finden.

In Abb. 1 sind diese Zusammenhänge schematisch dargestellt. Bei Kernen aus Urancarbid können freigesetzte Spaltprodukte, vor allem die chemisch schwach gebundenen Seltenen Erden, zu einer SiC-Korrosion der Beschichtung führen, über die wir auf der letztjährigen Reaktortagung bereits berichtet haben ¹⁾. Auf der anderen Seite besteht für die Oxidkerne durch die freiwerdenden Sauerstoffanteile die Gefahr des sogenannten Amöbeneffektes, d.h. einer chemischen Reaktion des abgebrannten Brennstoffs mit dem Kohlenstoff der Hüllschicht. Ein Brennstofftyp, der beide Nachteile vermeidet, besteht aus Uranoxid mit einem gewissen Carbidanteil. Hierdurch kann erreicht werden, daß erstens das Sauerstoffpotential stabilisiert wird, so daß kein Amöbeneffekt mehr auftreten kann, und zweitens die überwiegende Menge der Seltenen Erden als Oxid fest gebunden wird, so daß keine Gefahr für eine Siliziumcarbidkorrosion mehr besteht.

Daß dieser verbesserte Brennstofftyp ein ausgezeichnetes Bestrahlungsverhalten zeigt, insbesondere der Amöbeneffekt vollständig unterdrückt wird, kann einem anderen Beitrag der diesjährigen Reaktortagung entnommen werden, in dem im größeren Zusammenhang über den derzeitigen Entwicklungsstand von Abbrandpartikeln berichtet wird ²⁾. Der vorliegende Vortrag beschäftigt sich mit einem spezielleren Thema, nämlich mit der Charakterisierung vor Bestrah-

lung und mit dem chemischen Spaltproduktverhalten während der Bestrahlung, soweit es sich aus Nachbestrahlungsuntersuchungen erschließen läßt.

2. Charakterisierung:

Wie man leicht einsehen kann, kommt es entscheidend auf das richtige Mischungsverhältnis von Oxid zu Carbid an. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ist demnach eines der wichtigsten Charakterisierungsverfahren. Eine schnelle und relativ einfach zu handhabende Methode besteht darin, die Phasenanteile von Oxid und Carbid mit Hilfe der quantitativen Röntgenfeinstrukturanalyse zu bestimmen. Hierzu werden die Intensitäten von jeweils zwei Reflexen der betreffenden Phase herangezogen.

In Abb. 2 wird eine Gegenüberstellung von Analysenergebnissen in grafischer Form wiedergegeben. In Y-Richtung sind die Phasenanteile aufgetragen, die mit Hilfe der Röntgenmethode bestimmt wurden, in X-Richtung die Phasenanteile, die aus der chemischen Analyse gewonnen wurden. Da die chemische Analyse nur die elementare Zusammensetzung liefert, muß zur Bestimmung der Phasenanteile eine Annahme über die Zusammensetzung der Carbidphase gemacht werden.

Aufgrund des U-C-O-Phasendiagramms ergibt sich die hier angeführte Zusammensetzung der Carbidphase von UC_xO_{1-x} mit einem x-Wert von 0,65. Das entspricht einer Sauerstofflöslichkeit von 35 %. Systematische Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Röntgenanalyse und der chemischen Analyse, wie sie besonders bei hohen Carbidgehalten ins Auge fallen, können daher zum Teil darauf beruhen, daß beim Herstellungsprozeß eine geringere Sauerstofflöslichkeit erreicht wurde ³⁾. Die Analysengenauigkeit ist aber in jedem Fall ausreichend, um einen vorgegebenen mittleren Carbidgehalt zu kontrollieren.

3. Thermodynamische Grundlagen:

Bevor im zweiten Teil dieses Vortrags das chemische Verhalten der Spaltprodukte beschrieben wird, soll zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen kurz darauf eingegangen werden, wie man sich das Zusammenspiel von Spaltprodukten, den Carbidzusätzen und dem Brennstoff, sowie deren Auswirkung auf das Sauerstoffpotential vorzustellen hat. Um an allgemein bekanntes anzuknüpfen, wird in Abb. 3 noch einmal das bekannte Beispiel gezeigt, das die Verhältnisse in einem reinen Oxidkern beschreibt. Hier ist das Sauerstoffpotential in Y-Richtung als Funktion der UO_2 -Stöchiometrie aufgetragen.

Parallel dazu, ebenfalls in Y-Richtung, steht eine zweite Skala mit dem zugehörigen Gleichgewichtsdruck des CO, der durch die Reaktion des freien Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff der Hüllschichten kontrolliert wird. Mit zunehmendem Abbrand wird infolge des freiwerdenden Sauerstoffs diese S-förmige Kurve von unten nach oben durchfahren, wobei der CO-Druck kontinuierlich ansteigen kann. Der Effekt der Urancarbidzusätze besteht nun darin, daß das Sauerstoffpotential und damit der CO-Druck bei Erreichen des Gleichgewichtsdrucks zwischen Carbid und Oxid stabilisiert wird. Bei der hier zu Grunde gelegten Temperatur von 1600°C dürfte das bei einem Wert von ca. 0,1 Atmosphären der Fall sein.

Die mit dem Abbrand zugleich erzeugten Spaltprodukte sind hierbei noch nicht berücksichtigt. Deren Einfluß kann qualitativ aus thermodynamischen Überlegungen erschlossen werden ⁴⁾. Aufgrund dieser thermodynamischen Betrachtung ergibt sich mit steigendem Abbrand eine bestimmte Reihenfolge der Carbid-Oxid-Gleichgewichte. Für den hier interessierenden Fall mit 10 % Carbidgehalt ist dieser Zusammenhang schematisch in Abb. 4 dargestellt. Mit zunehmendem Abbrand, auf der X-Achse bis maximal 70 % fima eingetragen, bilden sich in Y-Richtung von unten nach oben gelesen, folgende Gleichgewichtspaare heraus: Abgesehen von den Seltenen Erden, die hier stets als Oxid vorliegen, zunächst das Gleichgewicht zwischen Urancarbid und -oxid; dasjenige zwischen Sr-Carbid und -Oxid; anschließend zwischen Zr-Oxid und -Carbid; zum Schluß zwischen Ba-Oxid und -Carbid.

Wenn das Ba-Carbid vollständig verbraucht ist, erfolgt wiederum das Freiwerden überschüssigen Sauerstoffs, der chemisch nicht gebunden werden kann. Der CO-Druck steigt - entsprechend der vorhin gezeigten S-Kurve - wiederum kontinuierlich an, was hier mit P_{CO} symbolisch angedeutet sein soll.

4. Versuchsergebnisse und Diskussion:

Aus früheren Mikrosondenuntersuchungen ist bekannt, daß das chemische Verhalten der Spaltprodukte durch das Kernmaterial stark beeinflusst wird. Mit Hilfe der Mikrosonde sollte daher herausgefunden werden, welche Spaltproduktgruppen sich infolge der Carbidbeimischung anders verhalten als in reinem Oxid.

Stellvertretend für das typische Verhalten wichtiger Spaltprodukte werden in Abb. 5 einige Röntgenbilder gezeigt, die jeweils denselben Probenausschnitt einer quadratischen Rasterfläche von $80\,\mu\text{m}$ Kantenlänge wiedergeben.

Die Helligkeitsverteilung ist ein ungefähres Maß für die Elementverteilung im Kern.

Man sieht, daß Uran und auch die Seltenen Erden ziemlich gleichmäßig in der Oxidmatrix verteilt sind (hier mit O bezeichnet), während Mo eine separate Phase bildet (hier mit M bezeichnet), in der auch gewisse Anteile von Uran und Seltenen Erden vorhanden sind.

Die Abb. 6 zeigt für Ruthenium dieselbe lokale Verteilung in separaten Ausscheidungen wie für Mo, was übrigens auch für Tc, Rh und Pd gilt. Auch Zr ist an der Phasenbildung beteiligt (hier mit M bezeichnet). Andererseits ist Zr nicht in der stark kohlenstoffhaltigen Phase zu finden (hier mit C bezeichnet), was an dem schwarzen Kontrast in der hellen Umgebung der Zr-haltigen Matrix zu erkennen ist. Dagegen ist Ba mit dem Kohlenstoff eine Carbidverbindung eingegangen (hier mit C bezeichnet), liegt aber teilweise auch oxidisch in der Oxidmatrix vor.

Das anhand der Röntgenbilder soeben erläuterte Spaltproduktverhalten ist in der nächsten Darstellung in Abb. 7 noch einmal schematisch zusammengefaßt, erweitert um einige zusätzliche Spaltprodukte.

Hiernach kann also folgendes festgestellt werden:

1. liegen die Seltenen Erden überwiegend oxidisch vor. Sie sind damit chemisch fest gebunden und können keine SiC-Korrosion verursachen.
2. die hier gefundenen metallhaltigen Ausscheidungen, die zwei- oder mehrphasig sein können, was jedoch auf den Mikrosondenaufnahmen nicht auflösbar ist, können keiner der aus der Literatur bekannten Spaltproduktphasen zugeordnet werden. Es hat sich jedoch eine gewisse Ähnlichkeit mit C-stabilisierten intermetallischen Phasen herausgestellt, wie sie bei Simulationsuntersuchungen und auch in abgebrannten Carbiden gefunden wurden.
3. scheint Ba das einzige Spaltprodukt zu sein, das sowohl in carbidischer als auch in oxidischer Form vorliegt.

Aus der gleichzeitigen Anwesenheit von Ba-Carbid und Ba-Oxid ergibt sich demnach die Schlußfolgerung, daß die Stabilisierung des Sauerstoffpotentials noch wirksam ist, wie aus dem in Abb. 4 gezeigten Schema der Oxid-Carbid-Gleichgewichte hervorgeht. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Nachunter-suchungsbefund, daß kein Anzeichen für einen Amöbeneffekt gefunden wurde.

Die Tatsache, daß der nominelle Carbidgehalt von 10 % nicht immer eingehalten ist, sondern eine gewisse Streuung sowohl nach oben als auch nach unten hin besteht, haben wir benutzt, um einen halbquantitativen Vergleich bezüglich der Atomverhältnisse von Mo, Tc und Ru zwischen den carbidreichen und carbidarmen Kernen aufzustellen. Die Ergebnisse - gewonnen durch Mittelwertbildung aus verschiedenen Messungen - sind in Abb. 8 zusammengefaßt, im oberen Teil für die carbidreichen, im unteren Teil für die carbidarmen Teilchen.

Aus dem Vergleich mit den Erwartungswerten (hier schraffiert dargestellt) geht hervor, daß bei carbidreichen Kernen die Verhältnisse in etwa den Spaltproduktausbeuten entsprechen. Dieser Fall ist identisch mit dem aus der Literatur seit langem bekannten Befund an niedrig abgebrannten Kernen und ein weiterer Hinweis dafür, daß ein stabilisiertes und damit niedriges Sauerstoffpotential vorliegt.

In carbidarmen Kernen wird dagegen Übereinstimmung mit den Atomverhältnissen einer Mo-reichen Phase festgestellt, die man bei hohen Abbränden auch in reinen Oxidkernen findet, die zum Vergleich mitgemessen werden. Hieraus kann auf ein erhöhtes Sauerstoffpotential geschlossen werden.

5. Schlußbemerkung:

Anstelle einer Zusammenfassung soll nur der eine Punkt herausgestellt werden, daß alle hier vorgestellten Nachuntersuchungsergebnisse einwandfrei bestätigen, daß den theoretischen Überlegungen, die Stabilisierung des Sauerstoffpotentials durch Carbidgefüge zu erzielen, ein reales chemisches Verhalten im Kern entspricht.

6. Literatur

- 1) H. Grübmeier, A. Naoumidis, J. Rottmann, B.A. Thiele:
"Siliciumcarbidkorrosion in HTGR-Brennstoffteilchen"
Reaktortagung des DAeF Mannheim (1977)
- 2) A.-W. Mehner, R. Förthmann, P. Krautwasser, A. Naoumidis:
"Abbrandpartikeln mit oxidischen Brennstoffkernen aus
hochangereichertem Uranoxid für kugelförmige Brennelemente"
Reaktortagung des DAeF Hannover (1978)

- 3) C. Püschel, R. Förthmann, A. Naoumidis:
"Ergebnisse von Arbeiten zur Anpassung des Hydrolyse-
verfahrens für die Herstellung carbidhaltiger oxidischer
Abbrandkerne"
Interner Bericht KFA-IRW-IB-3/78 (Jan. 1978)
- 4) F.J. Homan, T.B. Lindemer, E.L. Long, Jr., T.N. Tiegs, R.L. Beatty:
"Stoichiometric Effects on Performance of High-Temperature Gas-Cooled
Reactor Fuels from the U-C-O System"
Nuclear Technology, Vol. 35, 428 (1977)

1. Nachteile reiner Oxide bzw. Carbide



2. Vorteile von Oxid-Carbid-Gemischen

- $\text{UO}_2 + \text{UC}_2$
- ↓
1. Stabilisierung des Sauerstoffpotentials
 2. Chemische Bindung der Spaltprodukte (S.E.) vorwiegend als Oxide



Vergleich der potentiellen Vor-
und Nachteile verschiedener Brennstoffkerne
bei hohen Abbränden

1978

6012408

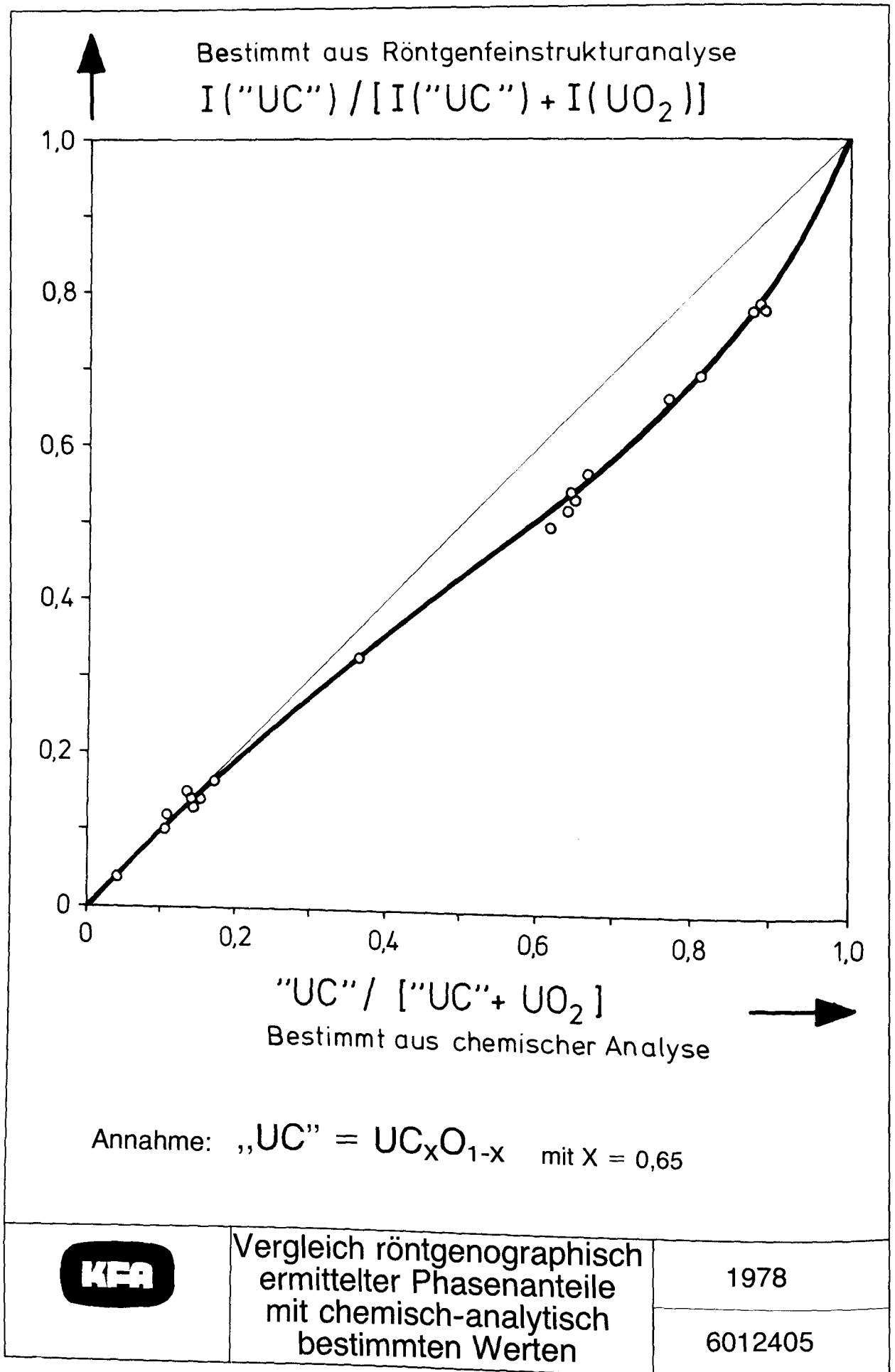
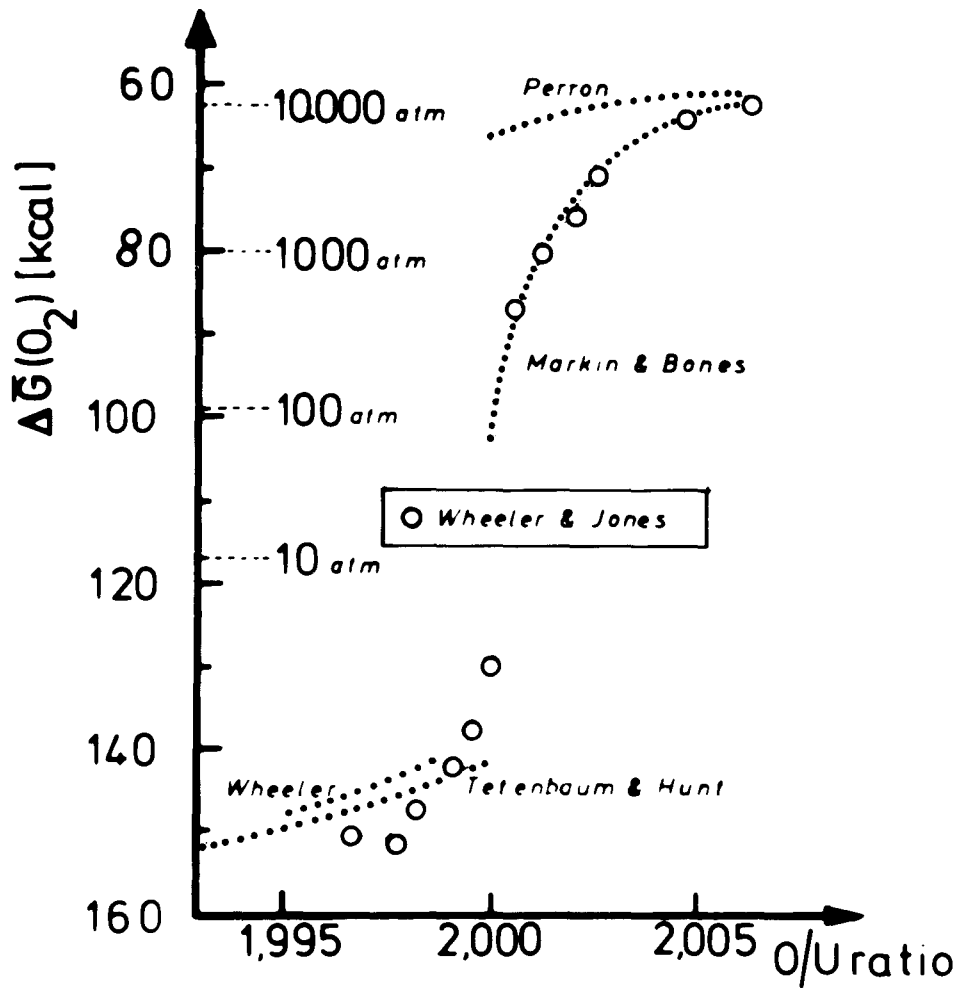
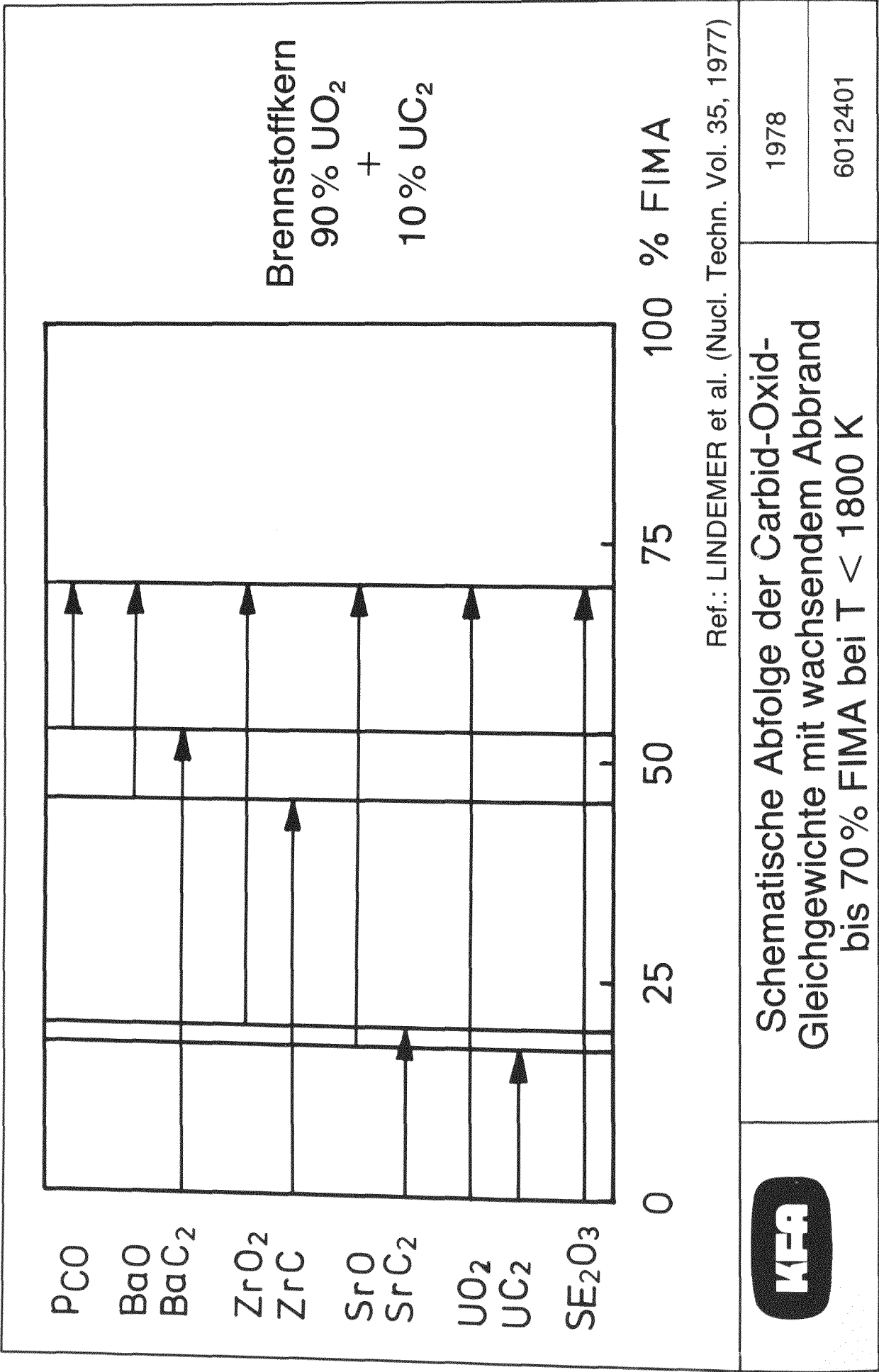


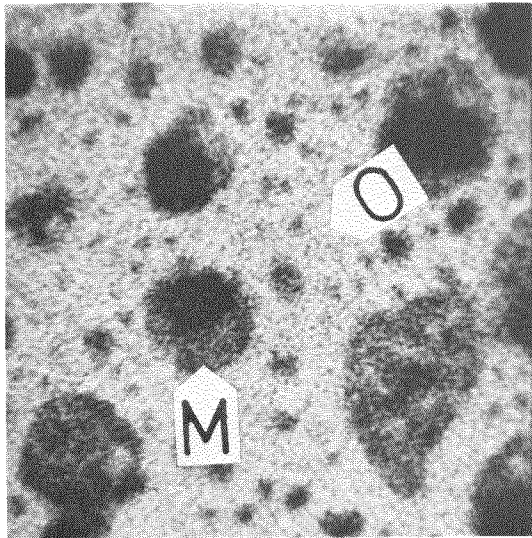
Bild 2



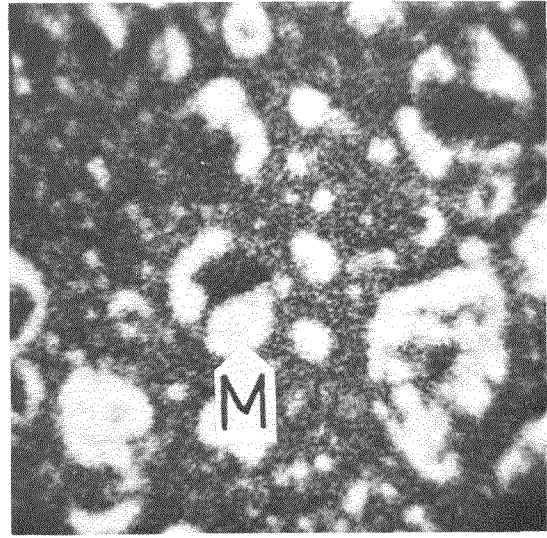
The dependence of μ_{O_2} from the composition of UO_2 by $1600^\circ C$

Bild 3



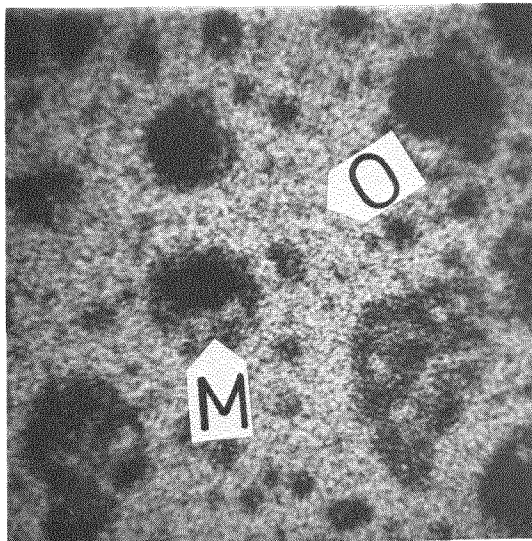


U-M_β

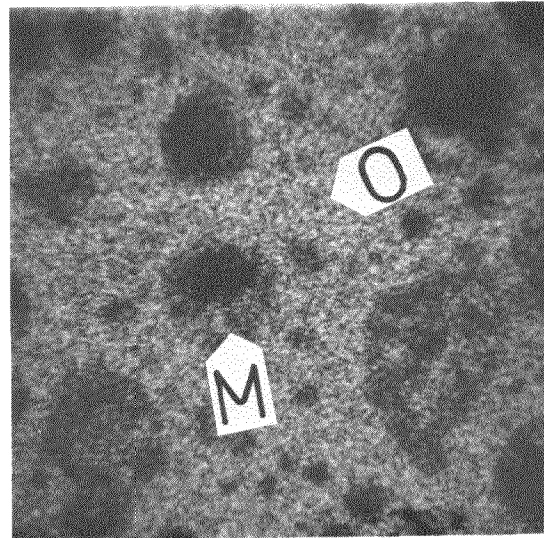


Mo-L_α

40 μm



Nd-L_α



Ce-L_α

O : Oxidische Phasen
M : Metallreiche Phasen

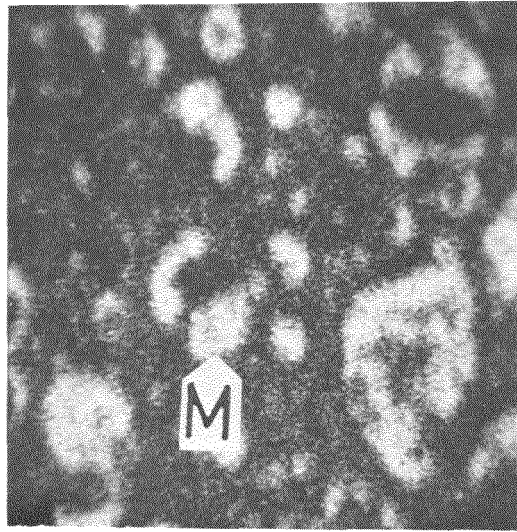
Brennstoffkerne mit 10 % Urancarbid
nach einem Abbrand von 70 % FIMA



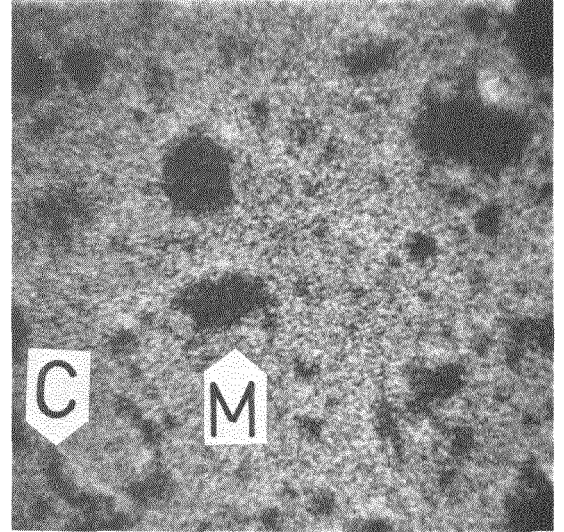
Qualitative Mikroanalyse:
Elementverteilung von Uran
und Spaltprodukten

1978

6012402

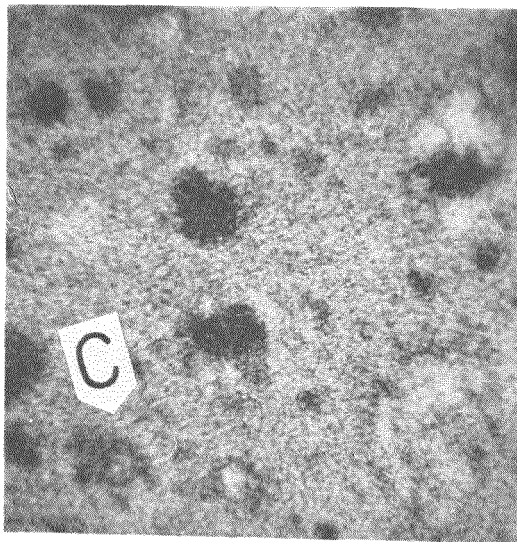


Ru-L_α

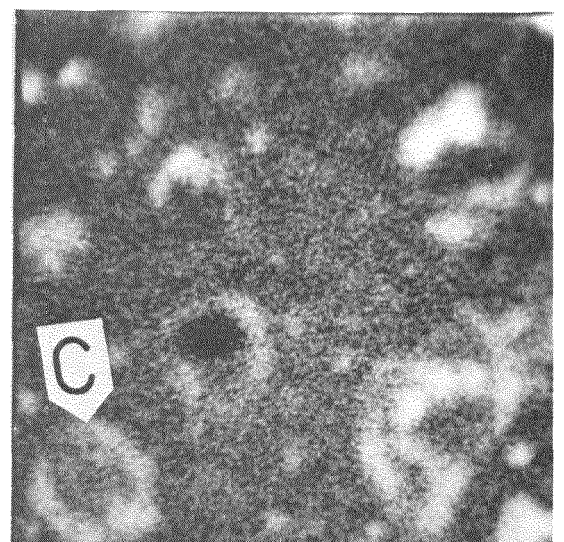


Zr-L_α

40 μm



Ba-L_α



C-K_α

M : Metallreiche Phasen
C : Carbidische Phasen

Brennstoffkerne mit 10 % Urancarbid
nach einem Abbrand von 70 % FIMA



Qualitative Mikroanalyse:
Elementverteilung v. Kohlen-
stoff und Spaltprodukten

1978

6012403

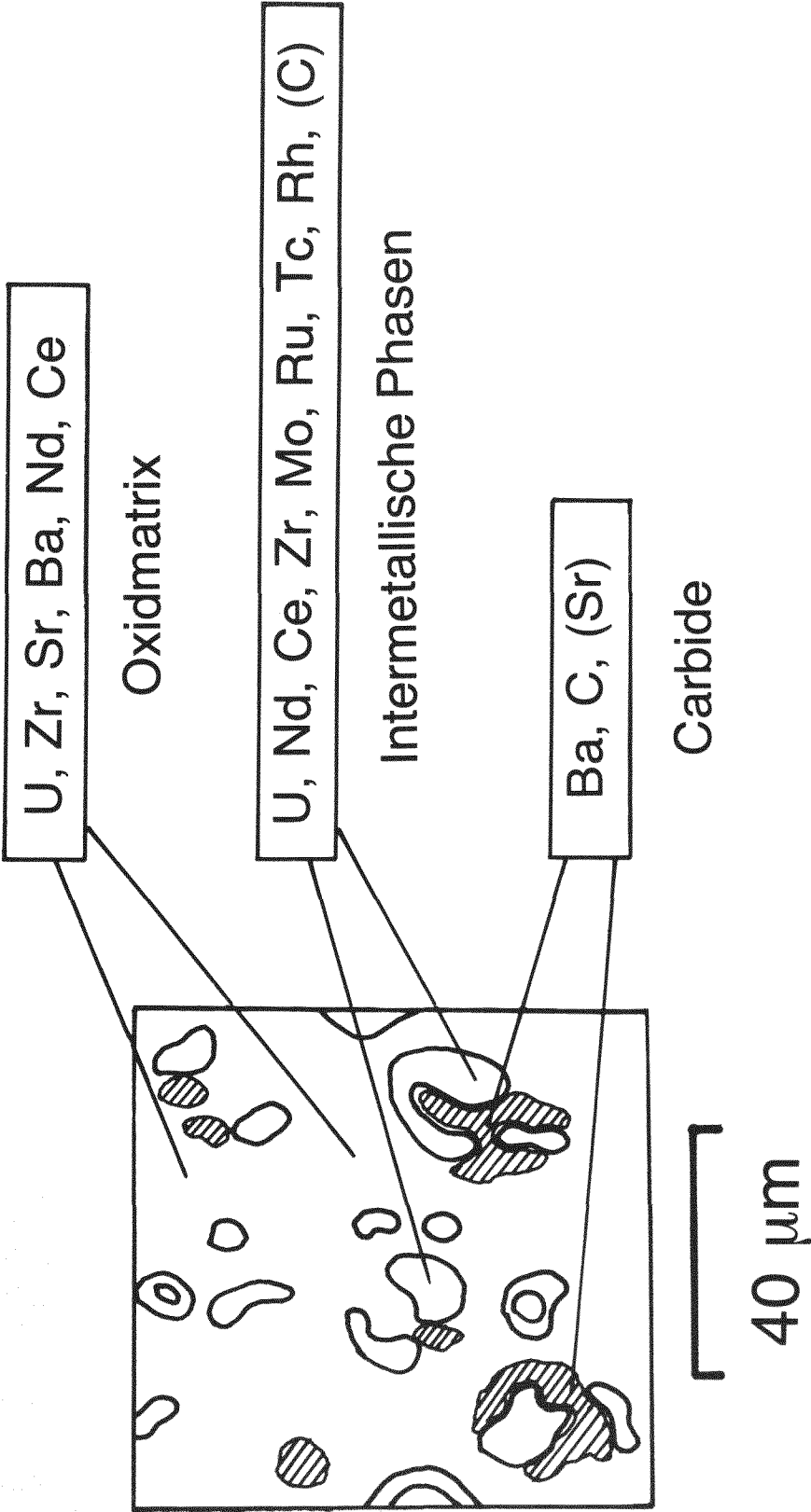
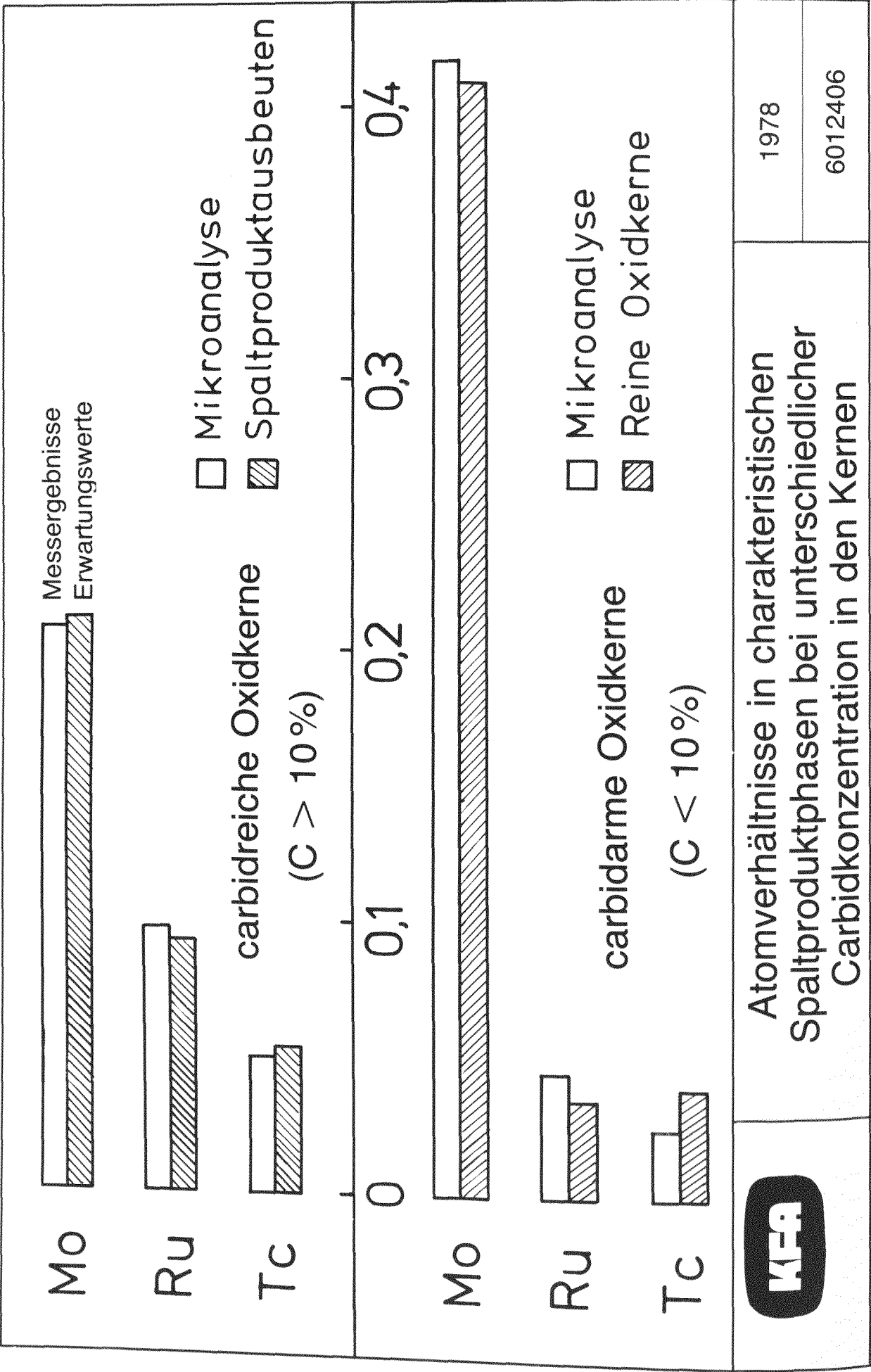
<div></div>	Schematische Darstellung der Spaltproduktverteilung in einem abgebrannten Oxidkern mit Carbidgefügen	
	1978	6012404

Bild 7



DER EINFLUSS DES MIKROGEFÜGES AUF DAS RÜCKHALTEVERMÖGEN VON PyC-SCHICHTEN
FÜR FESTE UND GASFÖRMIGE SPALTPRODUKTE

P. Krautwasser

D. Stöver

Institut für Reaktorwerkstoffe, Institut für Reaktorentwicklung
Kernforschungsanlage Jülich GmbH

1. EINLEITUNG

Bruch und Permeabilität von Pyrokohlenstoff-Hüllschichten sind neben der herstellungsbedingten Kontamination die wesentlichen Ursachen der Freisetzung von Spaltprodukten aus BISO-beschichteten Brennstoffteilchen. Während früher die Abhängigkeit der mechanischen Stabilität der LTI-Hüllschichten unter Bestrahlung vom Mikrogefüge des Pyrokohlenstoffs (PyC) nachgewiesen werden konnte /1, 2/, wird in diesem Beitrag der Einfluß der Mikrostruktur auf die Permeabilität von unbestrahltem und bestrahltem PyC diskutiert. Zuerst werden die Ergebnisse von unterschiedlichen Untersuchungsverfahren verglichen, die Aussagen über die Permeabilität von Hüllschichten ermöglichen. Anschließend wird gezeigt, daß die Rückhaltung von PyC für feste und gasförmige Spaltprodukte durch die Untersuchung des Mikrogefüges der unbestrahlten Hüllschichten vorhergesagt werden kann. Neben diesem Beitrag zur Qualitätskontrolle von Brennstoffteilchen kann mit Hilfe des bekannten Zusammenhangs zwischen dem Mikrogefüge und den Abscheidungsbedingungen des PyC /3/ eine Verbesserung der Spezifikation der Herstellungsparameter erzielt werden.

2. MIKROGEFÜGE VON PyC

Sowohl LTI*- als auch HTI-PyC-Schichten bestehen aus unterschiedlichen Anteilen einer hochdichten und einer porösen Materialkomponente. Während die poröse Faserkomponente sowohl bei Abscheidungstemperaturen unterhalb (LTI), als auch oberhalb (HTI) 1400°C auftritt, ist in LTI-Beschichtungen die anisotrope, hochdichte Mosaikkomponente und in HTI-PyC die hochdichte Schichtkomponente zusätzlich vorhanden. Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, werden die Mosaik-, Faser- und Schichtkomponente bevorzugt bei 1250°C, 1400°C und 2100°C abgeschieden /4/. Der Vergleich von TEM-Untersuchungen mit den durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung ermittelten Größenverteilungen der Mikroporen im PyC erlaubte aus den Porenspektren Materialparameter abzuleiten, die den normierten Anteil der Faserkomponente (NAF) im LTI-PyC und den normierten Anteil der Schichtkomponente (NAS) im HTI-PyC und damit das Mikrogefüge der Hüllschichten beschreiben.

* LTI = Low Temperature Isotropic, HTI = High Temperature Isotropic

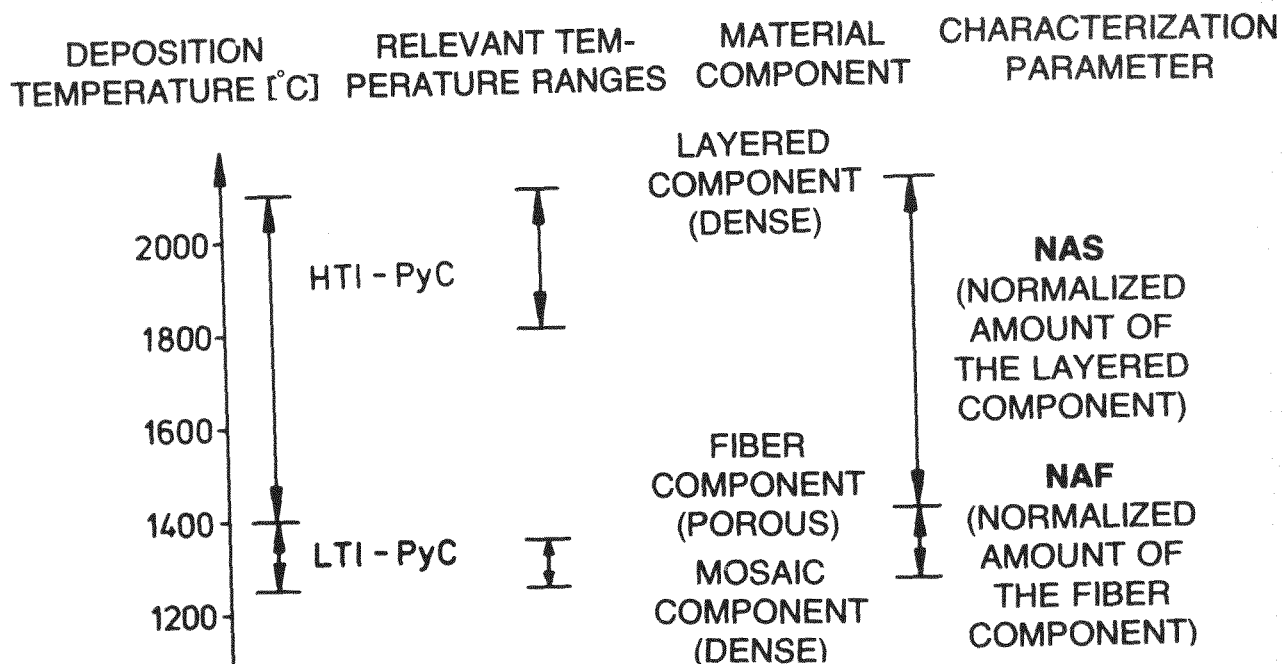


Bild 1 Übersicht über die in LTI- und HTI-PyC auftretenden Materialkomponenten. NAF und NAS sind die aus den Mikroporenspektren abgeleiteten Materialparameter zur Beschreibung des Mikrogefüges von LTI- und HTI-Hüllschichten.

3. GASDURCHLÄSSIGKEIT VON LTI-PyC-SCHICHTEN

Da LTI-Pyrokohlenstoffe aus unterschiedlichen Anteilen der hochdichten Mosaikkomponente und der porösen Faserkomponente bestehen, ist eine sehr starke Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit vom Anteil der permeablen Faserkomponente zu erwarten. Dies zeigt Bild 2, in dem die im Oak Ridge National Laboratory (ORNL) bei 1375°C gemessene relative Neon-Permeabilität /5/ von unbestrahlten PyC-Schichten in Abhängigkeit vom NAF dargestellt ist. Zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit wurden Partikeln bei 1375°C mit 1 bar Neon beaufschlagt, die Partikeln anschließend zerdrückt und der Neon-Gehalt in den Partikeln gemessen.

Hüllschichten mit niedrigen NAF-Werten im linken Teil des Diagramms bestehen vorwiegend aus der hochdichten Mosaikkomponente, während Schichten mit hohen NAF-Werten rechts im Bild vorwiegend aus der porösen Faserkomponente bestehen.

Die niedrige Neon-Durchlässigkeit der Mosaikkomponente ist vermutlich auf Festkörperdiffusion zurückzuführen. Mit Zunahme der porösen Faserkomponente und damit der untereinander verbundenen Poren steigt die Neon-Durchlässigkeit stark an. Der Bereich zwischen den NAF-Werten von 1.35 und 1.40 wird als Übergangsbereich zwischen durchlässigen und undurchlässigen Schichten angesehen.

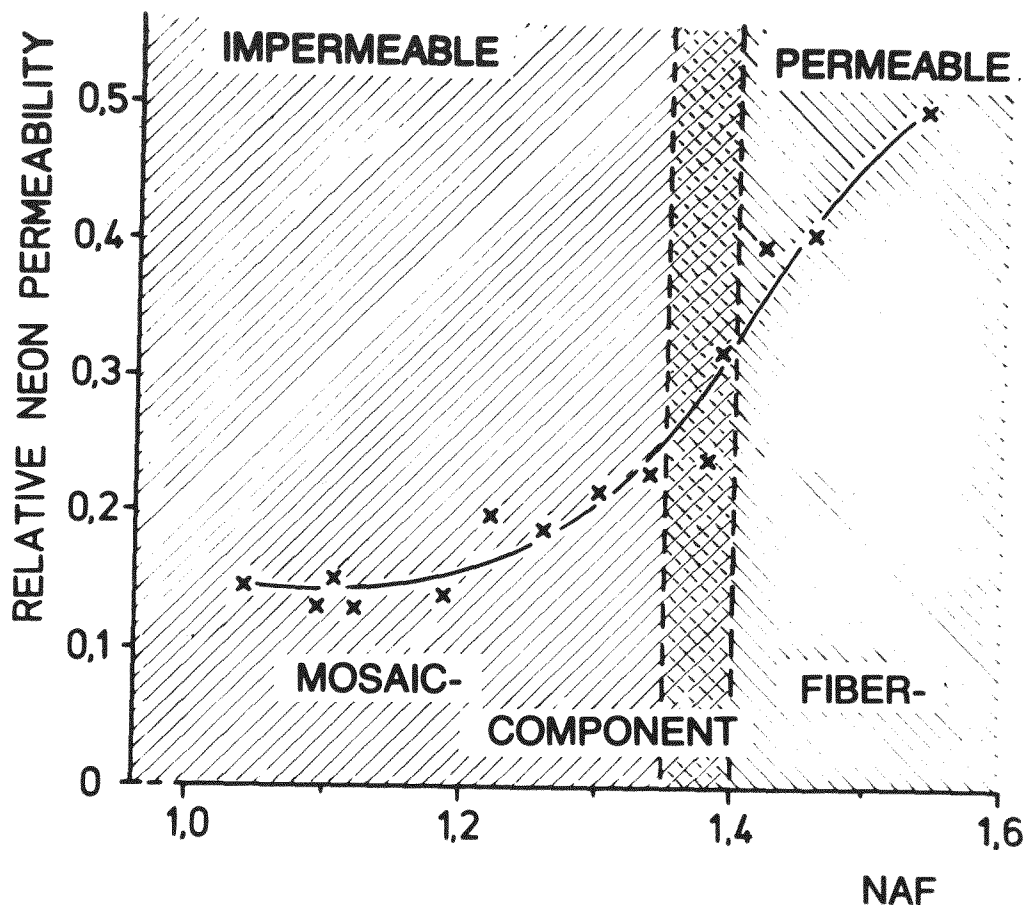


Bild 2 Anstieg der Neon-Permeabilität mit Zunahme des normierten Anteils der Faserkomponente

Die Bestimmung der Permeabilität von PyC-Schichten für gasförmiges Cl_2 bzw. UCl_4 durch Chlorgas-Leach-Tests bei 1000°C ergab bei hohen NAF-Werten ebenfalls eine starke Durchlässigkeit des unbestrahlten Materials. Hüllschichten mit einem NAF unter 1.35 sind dagegen als undurchlässig zu bezeichnen.

4. DURCHLÄSSIGKEIT VON LTI-PyC FÜR QUECKSILBER

Zur Qualitätskontrolle der Hüllschichten von Brennstoffteilchen kann die Menge des bei einem statischen Druck von 70 MPa in die PyC-Hüllschicht eingedrungenen Quecksilbers herangezogen werden. In Bild 3 sind die Ergebnisse solcher "Mercury-Intrusion-Messungen" als Funktion des NAF dargestellt. Der Kurvenverlauf ist der Korrelation zwischen der Neon-Permeabilität und dem NAF in Bild 2 ähnlich. Ebenso wie die Gasdurchlässigkeit ist die Permeabilität für Hg in der Mosaikkomponente gering und steigt mit zunehmendem Anteil der Faserkomponente an. Auch hier kann der NAF-Bereich zwischen 1.35 und 1.40 als Grenzbereich zwischen durchlässigen und undurchlässigen Schichten angesehen werden.

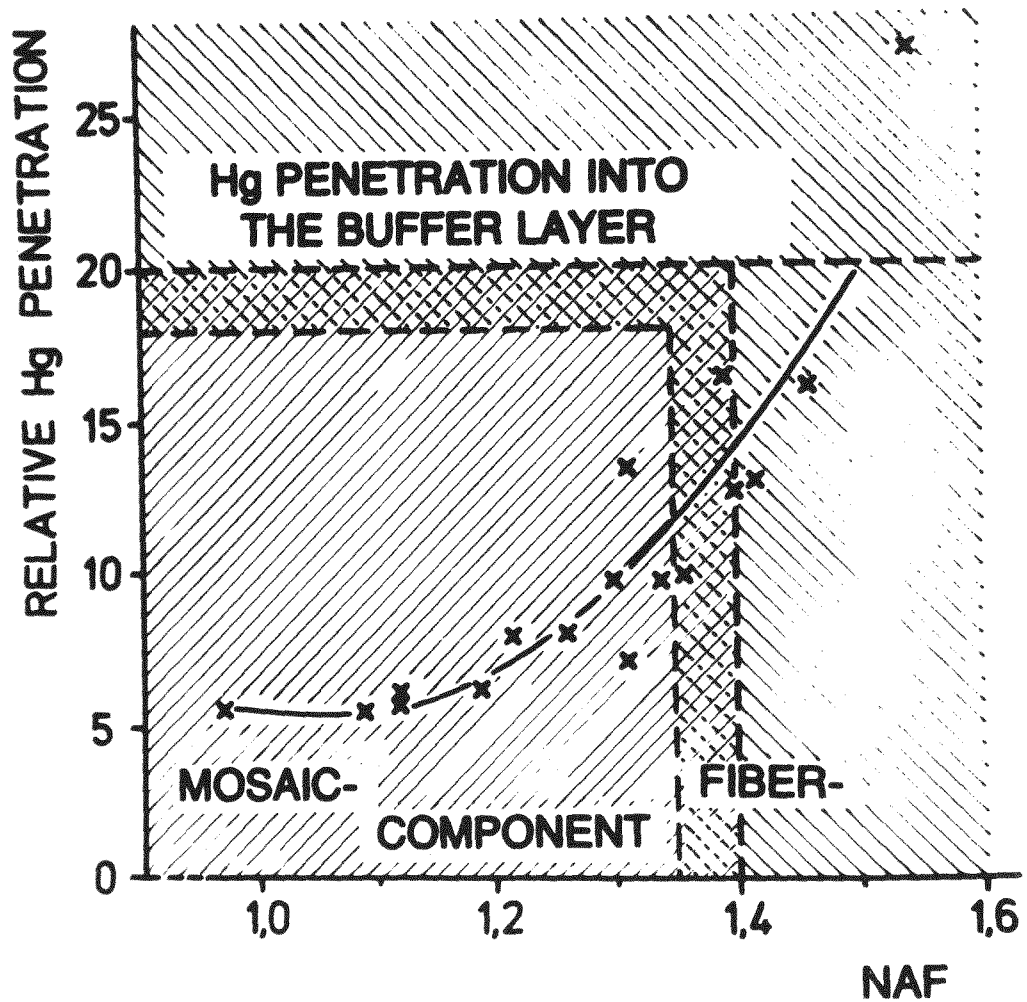


Bild 3 Anstieg der Hg-Permeabilität mit Zunahme des normierten Anteils der Faserkomponente

Für NAF-Werte über 1.5 wird die LTI-Schicht bei diesem Druck für Hg vollständig durchlässig und das Quecksilber dringt in die Pufferschicht ein. Obwohl dieses Meßverfahren keine unmittelbaren Aussagen über die Diffusion von festen Spaltprodukten im PyC erlaubt und die Meßwerte von der Höhe des Hg-Druckes abhängen, ermöglicht es doch vergleichende Aussagen über die relative Rückhaltung unterschiedlicher Schichten.

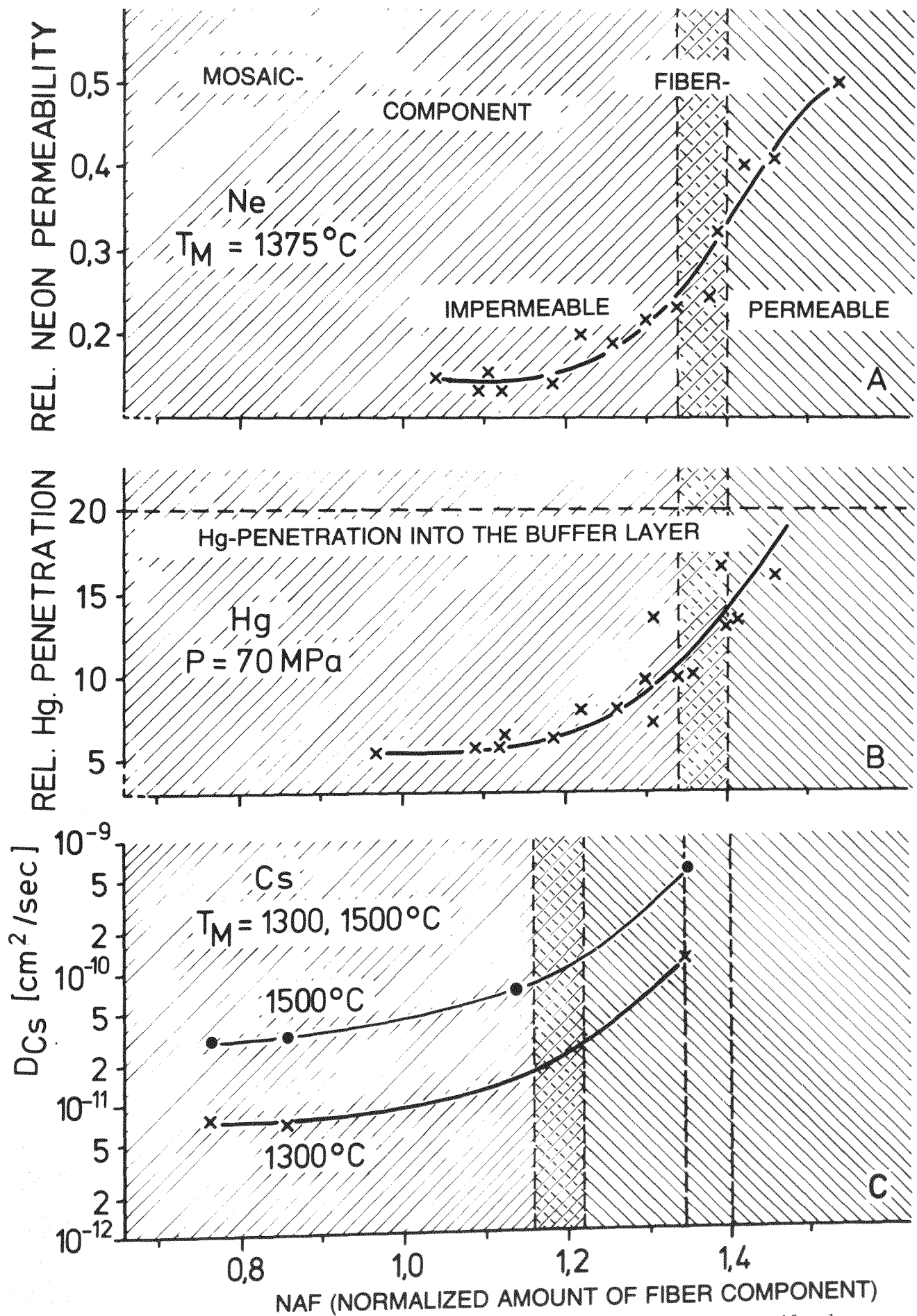


Bild 4 Anstieg der Permeabilität mit Zunahme des normierten Anteils der Faserkomponente

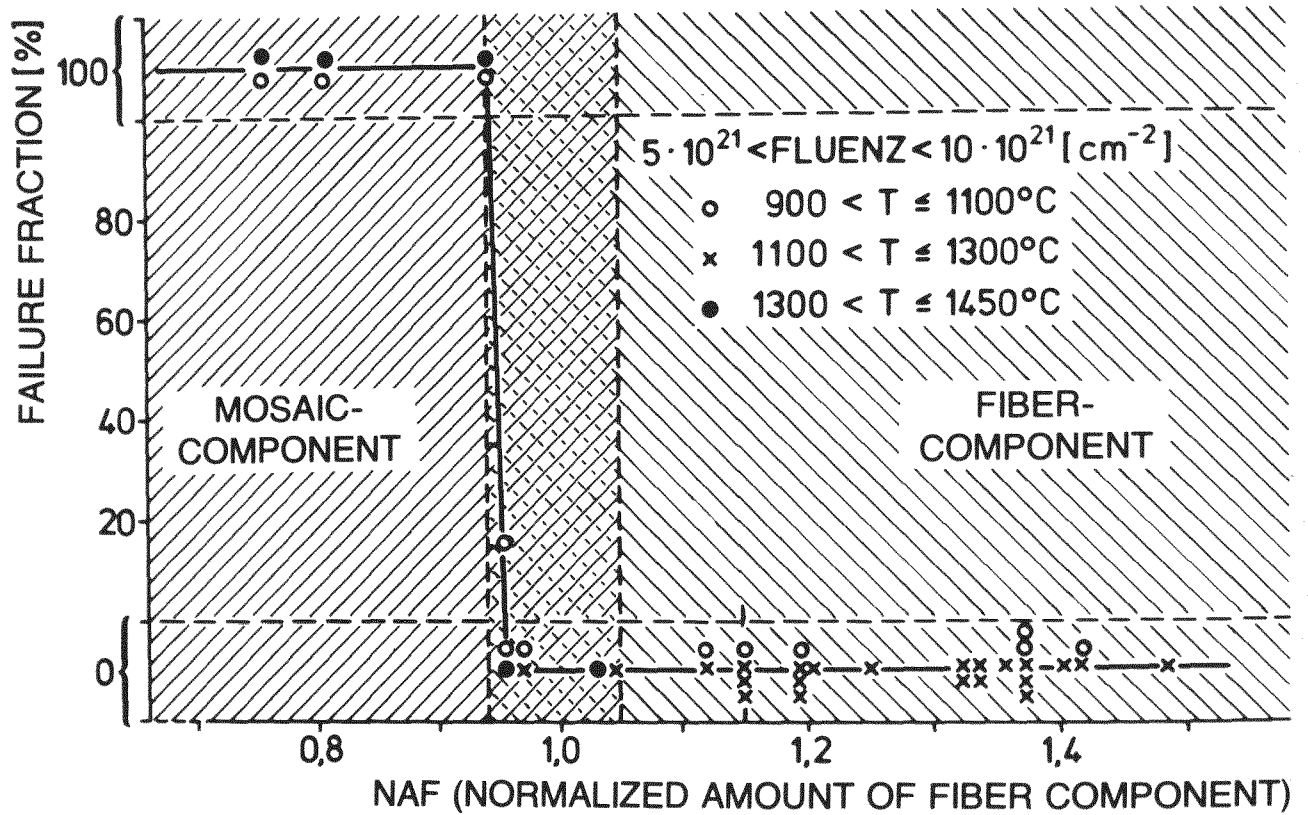


Bild 5 Schadensquote von LTI-Schichten für Fluenzen schneller Neutronen zwischen $5 \cdot 10^{21}$ und $10 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E = 0.1 \text{ MeV}$) als Funktion des normierten Anteils der Faserkomponente

5. CÄSIUM-DURCHLÄSSIGKEIT VON BESTRAHLTEN LTI-PyC-SCHICHTEN

Es bleibt nun die Frage, ob die Korrelation zwischen dem Mikrogefüge vor Bestrahlung und den Permeabilitätseigenschaften von unbestrahltem PyC auch auf den bestrahlten Pyrokohlenstoff übertragen werden kann.

Zur Beantwortung dieser Frage sind in Bild 4c die bei 1300° und 1500°C gemessenen Cäsium-Diffusionskoeffizienten (D_{Cs}) von bestrahlten PyC-Schichten als Funktion des NAF der unbestrahlten Schichten dargestellt. Die

D_{Cs} -Werte wurden mittels Cs-Profilmessungen im PyC ermittelt /6, 7/. Die in Bild 4c dargestellten Meßwerte wurden an PyC-Hüllschichten gemessen, die nur bis zu Fluenzen schneller Neutronen zwischen 0.25 und $0.30 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) bestrahlt wurden. Berücksichtigt man auch die Werte von Hüllschichten, die bis zu hohen Fluenzen bestrahlt wurden, zeichnet sich eine starke Fluenzabhängigkeit von D_{Cs} ab, die z.Z. untersucht wird.

Für Hüllschichten mit unterschiedlichem NAF aber gleichen Bestrahlungswerten nimmt die Beweglichkeit von Cäsium in bestrahlten Schichten ebenso wie die Durchlässigkeit von Neon, Chlor und Quecksilber in unbestrahltem PyC mit steigendem Anteil der porösen Faserkomponente zu (Bild 4a bis 4c). Während jedoch die Durchlässigkeit für das gasförmige Neon und das flüssige Hg bis zu NAF-Werten von etwa 1.35 ohne Bedeutung ist, erfordert die hohe Cs-Diffusion in LTI-PyC eine Begrenzung des Faseranteils bei einem NAF-Wert von etwa 1.15. Nicht die Gasdurchlässigkeit des unbestrahlten Materials, sondern die hohe Cs-Diffusion in bestrahlten LTI-Schichten ist daher die kritische Größe, die den oberen Wert des NAF einer LTI-Hüllschicht bestimmt.

Zur Vermeidung hoher Cs-Freisetzen wäre es naheliegend, Pyrokohlenstoffe mit wesentlich kleineren NAF-Werten als Hüllschichtmaterial zu verwenden. Dies ist jedoch nicht möglich, da frühere Untersuchungen gezeigt haben, daß zur Gewährleistung eines guten Bestrahlungsverhaltens der NAF einer Hüllschicht größer als 1.05 sein muß /1, 2/.

6. EINFLUSS DES MIKROGEFÜGES AUF DIE BESTRAHLUNGSSTABILITÄT VON LTI-PyC

Als Beispiel für die Korrelation zwischen Schadensquote und NAF ist in Bild 5 die Schadensquote von LTI-Hüllschichten, die bis zu Fluenzen schneller Neutronen zwischen 5 und $10 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) bestrahlt wurden, als Funktion des NAF der unbestrahlten Hüllschichten dargestellt. Während Hüllschichten mit NAF-Werten unter etwa 1.00 bis 1.05 bei den genannten Bestrahlungsbedingungen vollständig versagen, treten bei höheren NAF-Werten keine Schäden auf.

7. EINFLUSS DES MIKROGEFÜGES AUF DIE NEUTRONENINDUZIERTE SPALTGASFREISETZUNG VON LTI-SCHICHTEN

Durch in-pile R/B-Messungen, Gasinventarbestimmungen von bestrahlten Partikeln und Ausheiztests konnte in wenigen Fällen eine Freisetzung von Spaltgasen während bzw. nach der Bestrahlung aus Partikeln nachgewiesen werden, bei denen bei der visuellen Inspektion keine Hüllschichtschäden festgestellt werden konnten. In Bild 6 sind die NAF-Werte der LTI-Schichten dieser Partikel-

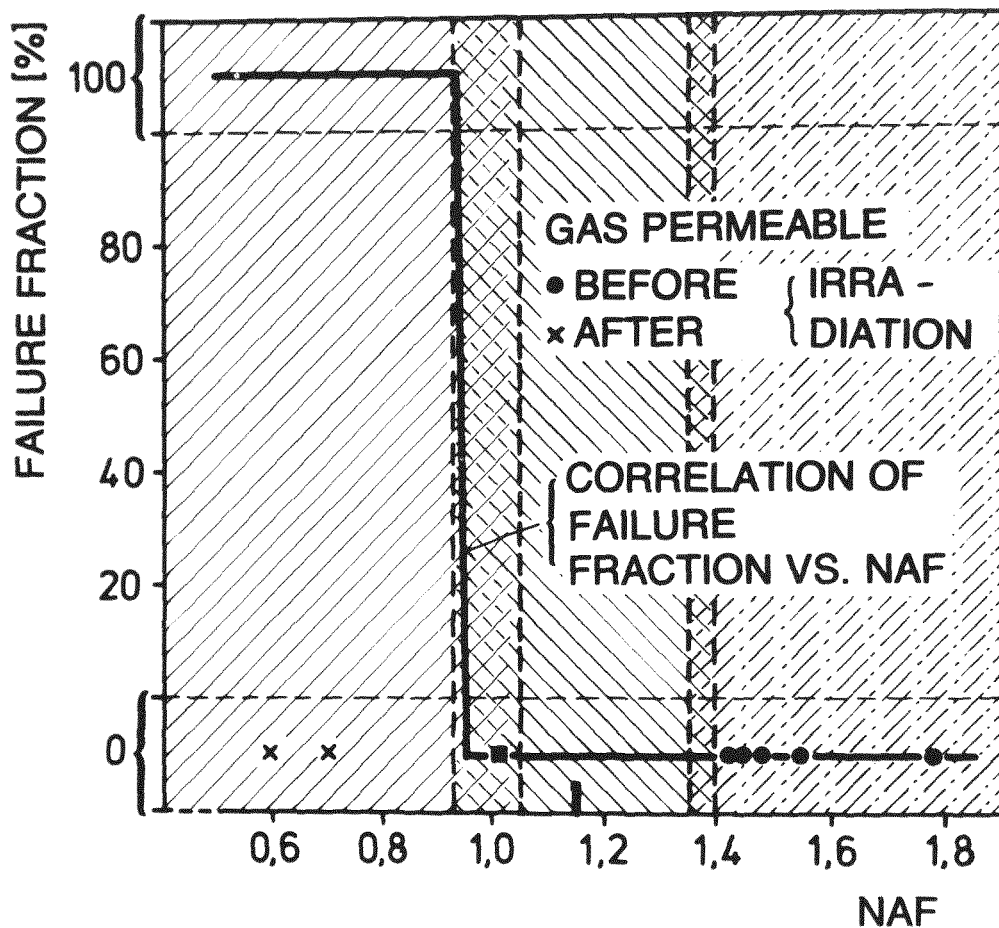


Bild 6 Schadensquote und Gasdurchlässigkeit von LTI-Schichten als Funktion des normierten Anteils der Faserkomponente

sorten zusammen mit der Schadensquoten-NAF-Korrelation aus Bild 5 dargestellt. Diejenigen LTI-Schichten, die während der Bestrahlung Spaltgase freisetzen, weisen sehr niedrige NAF-Werte von 0.6 und 0.7 auf, die bei den erzielten hohen Fluenzen zu einem Bruch der Hüllschichten führen sollten. Die Partikelsorte mit einem NAF von 1.02 war je nach Bestrahlungsposition intakt oder setzte das gesamte Spaltgasinventar frei und stellt daher einen Übergangszustand dar.

Da die LTI-Schichten während der Bestrahlung entweder undurchlässig waren oder die gesamten Spaltgase freisetzen, muß angenommen werden, daß dieser Freisetzungsmechanismus sich grundsätzlich von der graduellen Gasdurchlässigkeit der unbestrahlten Schichten unterscheidet.

TEM-Untersuchungen /8/ zeigten, daß vorwiegend in der anisotropen, hochdichten Mosaikkomponente dieser Hüllschichten während der Bestrahlung eine starke Rißbildung auftrat, die vermutlich zur Gasfreisetzung führte. Ein hoher pro-

zentualer Anteil der Mosaikkomponente führt daher während der Bestrahlung zu einer hohen Rißdichte im PyC. Dieses Ergebnis entspricht dem niedrigen NAF d.h., dem hohen Anteil der Mosaikkomponente in diesen Hüllschichten. Die Rißbildung erklärt auch das durch Gasinventarmessungen ermittelte Fehlen von graduellen Gasfreisetzungen. Die Rißbildung ist entweder lokal begrenzt und die Hüllschicht bleibt gasdicht oder die Risse gehen quer durch die ganze Schicht und setzen das gesamte mobile Gasinventar frei.

Die neutroneninduzierte Spaltgasfreisetzung durch Rißbildung kann daher als Vorstadium des mechanischen Versagens von Hüllschichten angesehen werden, die den Anforderungen an die mechanische Stabilität bei den entsprechenden Bestrahlungsbedingungen nicht genügen.

8. GRENZEN FÜR DIE ANWENDUNG VON LTI-PyC FÜR BISO-BESCHICHTETE PARTIKELN

In den Bildern 5 und 6 wurde gezeigt, daß Hüllschichten mit NAF-Werten unter etwa 1.05 bei Bestrahlung entweder zerstört oder durch Rißbildung permeabel werden. Schichten mit höheren NAF-Werten bleiben mechanisch stabil. LTI-Schichten mit NAF-Werten über 1.35 sind, entsprechend den Bildern 3 und 4 für Neon, Chlor und Hg - d.h. für gasförmige und flüssige Elemente - permeabel. Berücksichtigt man die durch die Cs-Diffusionskoeffizienten gegebene obere Grenze des NAF von etwa 1.15 (Bild 5), bleibt für annehmbare LTI-Beschichtungen nur ein sehr kleiner Spielraum übrig, der bei der Massenproduktion von Partikeln kaum eingehalten werden kann. LTI-Schichten können daher bei der hohen Anforderung an die Spaltproduktrückhaltung von Brennelementen für fortgeschrittene Reaktoren nur in Verbindung mit einer SiC-Zwischenschicht verwendet werden.

9. CÄSIUM-RÜCKHALTUNG VON HTI-PyC-SCHICHTEN

Im Gegensatz zu LTI-Schichten wurden bisher keine gasdurchlässigen HTI-Beschichtungen festgestellt. Der Zusammenhang zwischen dem Cs-Diffusionskoeffizienten und dem Mikrogefüge ist jedoch bei HTI- und LTI-Schichten qualitativ ähnlich, da beide PyC-Arten aus einer hochdichten und einer porösen Materialkomponente bestehen. Quantitativ unterscheiden sich die PyC-Arten jedoch sehr stark.

In Bild 7 ist der Cs-Diffusionskoeffizient für HTI-PyC bei Meßtemperaturen von 1300° und 1500°C als Funktion des normierten Anteils der Schichtkomponente (NAS) dargestellt. Es ist ersichtlich, daß bei HTI-PyC ebenso wie bei LTI-PyC die Durchlässigkeit für Cs mit steigendem Anteil der hochdichten

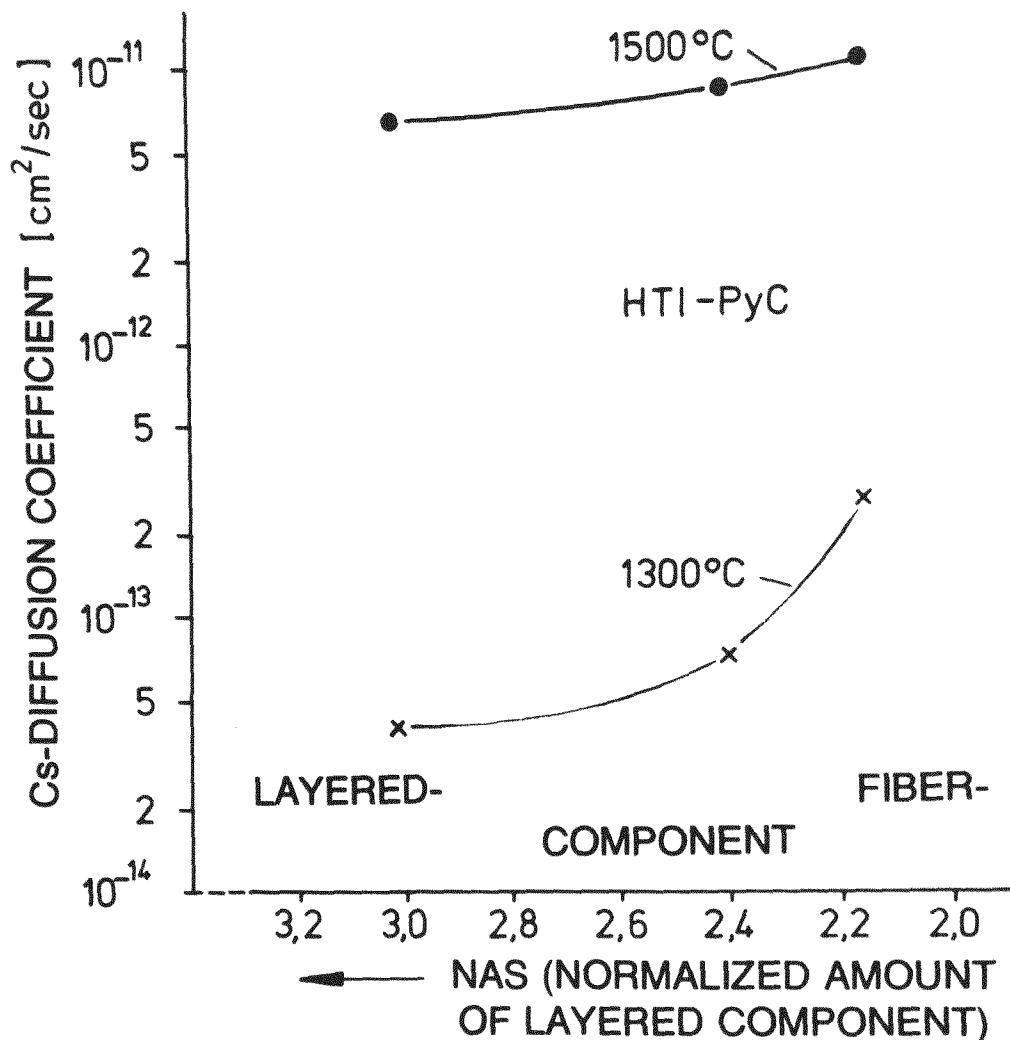


Bild 7 Abnahme des Cs-Diffusionskoeffizienten von HTI-PyC mit Zunahme des normierten Anteils der Schichtkomponente

Materialkomponente - hier der Schicht-Komponente - besonders bei einer Meßtemperatur von 1300°C stark abnimmt. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten liegen allerdings bei 1300°C für HTI-PyC etwa zwei Zehnerpotenzen unter denen für LTI-PyC.

Obwohl für HTI-Schichten bisher noch keine Untersuchungen über einen Zusammenhang zwischen Schadensquote und Mikrogefüge durchgeführt wurden, kann angenommen werden, daß die Schadensquote nicht sehr stark mit Änderungen des Mikrogefüges der Schichten variiert.

Im Gegensatz zu LTI-Schichten können daher HTI-Schichten die gleichzeitige Forderung einer hohen Cs-Rückhaltung und einer hinreichend niedrigen Schadensquote erfüllen.

10. ZUSAMMENFASSUNG

- Die Permeabilität von unbestrahlten und bestrahlten LTI-Beschichtungen für Gase, Hg oder Cs ist sehr stark von dem Mikrogefüge des unbestrahlten PyC abhängig.
- Die Permeabilität von unbestrahlten LTI-Schichten kann durch mehrere Charakterisierungsmethoden ermittelt werden.
- Die Gasdurchlässigkeit von unbestrahltem PyC ist gegenüber der neutroneninduzierten Cs-Freisetzung zu vernachlässigen.
- Die neutroneninduzierte Spaltgasfreisetzung ist auf Mikrorißbildung in der Mosaikkomponente zurückzuführen. Sie kann als Vorstadium des mechanischen Versagens der Schichten angesehen werden. Rißbildung und Bruch werden durch einen zu geringen Anteil der Faserkomponente (NAF-Wert) einer Hüllschicht verursacht und können daher vorhergesagt werden.
- Eine Spaltgasfreisetzung durch Rißbildung ist gleichzeitig mit einer hohen Freisetzung von Cs verbunden. Die Cs-Freisetzung ist dabei als kritischer anzusehen.
- Die obere Grenze für den NAF einer LTI-Hüllschicht (1.15) ist durch die Cs-Freisetzung während der Bestrahlung bestimmt.
- Die untere Grenze des NAF (1.05) ist durch die Schadensquote und die neutroneninduzierte Spaltgasfreisetzung gegeben.
- Der zulässige Bereich für den NAF einer LTI-Schicht mit relativ guter Spaltproduktrückhaltung und hoher Bestrahlungsstabilität zwischen 1.05 und 1.15 ist bei einer Massenproduktion von Partikeln vermutlich schwer einzuhalten.
- LTI-Schichten sind daher für fortgeschrittene Reaktoren nur mit einer SiC-Zwischenschicht verwendbar.
- Die Cs-Freisetzung von HTI-Schichten ist gegenüber LTI-PyC gering und erfüllt die Spezifikation fortgeschrittener Reaktoren.

11. LITERATUR

- /1/ P.Krautwasser, H.A.Schulze, E. Pollmann:
Reaktortagung des DAtF, Mannheim 1977, Tagungsbericht 598-601
- /2/ P.Krautwasser, H. Nickel:
Nuclear Technology, 35 (1977) 310-319
- /3/ P.Krautwasser:
KFA-Bericht JÜL 1202 (1975)
- /4/ E.Pollmann, J.Pellissier, C.S.Yust, J.L.Kaae:
Nuclear Technology, 35 (1977) 301-309
- /5/ C.S.Morgan, G.L.Powell:
Nuclear Technology, 35 (1977) 337-342
- /6/ D.Stöver, P.Biedermann:
Reaktortagung des DAtF, Mannheim 1977, Tagungsbericht 586-589
- /7/ H.D.Röhrig, R.Hecker, N.Neef, D.Stöver:
J.Amer.Cer.Soc., 59 (1976) 285
- /8/ E.Pollmann, KFA Jülich:
persönliche Mitteilung (1978)

Bruchmechanische Untersuchungen an Reaktorgraphit

M. Rödiger, G. Kleist, H. Schiffers, H. Nickel

Institut für Reaktorwerkstoffe, Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Die Festigkeit von Graphit wird herkömmlicherweise durch Zug-, Biege- und Druckfestigkeit gekennzeichnet.

Das bisherige Bemessungskriterium für Graphitkomponenten im Hochtemperatur-Reaktor (HTR) ist die Zugfestigkeit, der niedrigste Festigkeitswert. Es ist konservativ und berücksichtigt zu wenig die realen Belastungszustände im Reaktorbetrieb.

Auf dem Wege zu realistischen Versagenskriterien kann die bruchmechanische Untersuchungsmethode nützliche Erkenntnisse zum Versagen von Graphitstrukturen beitragen:

Eine rißbehaftete Graphitstruktur versagt unter dehnungsgesteuerter Belastung nicht spontan. Der Graphit kann elastische Energien dissipieren. Spannungen können so teilweise abgebaut und nivelliert werden, laufende Risse werden gestoppt.

Experimentelle Durchführung

Verwendeter Graphit: ASR-2E,
stranggepreßter Pechkoksgraphit
der Firma Sigri Elektrographit GmbH,
Meitingen bei Augsburg

Proben:

CT- (compact tension-) Proben

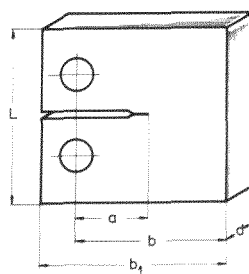


Abb. 1:
Geometrie
der CT-Probe

Belastung: dehnungsgesteuert, 0,1 mm/min

Bestimmung des Rißfortschritts:
elektrische Potentialmethode

Linear-elastische Bruchmechanik

Bestimmung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors aus:

$$K_0 = \frac{\sqrt{a}}{b d} P_0 f(a/b)$$

P_0 : Last bei Rißfortschritt
 a : Rißlänge
 b, d : geometrische Parameter
 (s. Abb. 1)

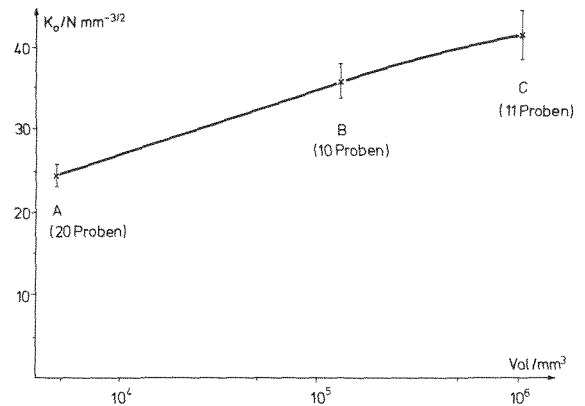


Abb. 3: Volumenabhängigkeit des K_0 -Wertes

Einfluß der Probengröße

Lineare Größenverhältnisse der Probenotypen: A:B:C = 1:3:6

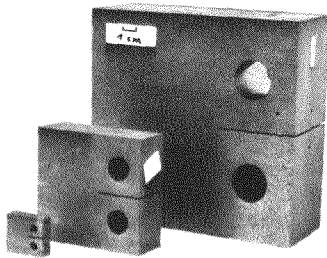


Abb. 2: CT-Proben aus Graphit

Im Gegensatz zu Metallproben weist Graphit einen ansteigenden K_0 -Wert mit der Probengröße auf.

Einfluß von Mehrfachbelastungen

Versuchsführung :

- ① Belastung einer CT-Probe mit der Rißlänge a_0 über den Rißeinsatzpunkt hinaus.
- ② Bestimmung von K_0 und Ausmessung der Rißverlängerung a .
- ③ Entlasten
- ④ wie ①, neue Rißlänge $a_1 = a_0 + \Delta a$

Bei Mehrfachbelastung einer CT-Probe ergibt sich ein Anstieg der K_0 -Werte mit fortschreitender Rißlänge.

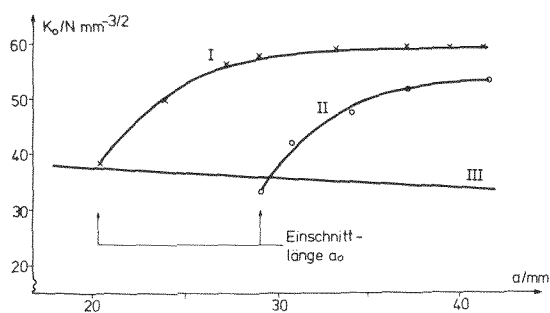


Abb. 4: Anstieg von K_0 bei Mehrfachbelastung. Zwei Proben unterschiedlicher Anfangsrißlänge

Einfluß des Entnahmeortes

Ebenso wie die Zugfestigkeit nimmt auch K_0 von der Mitte zum Rand des Graphitblocks systematisch zu.

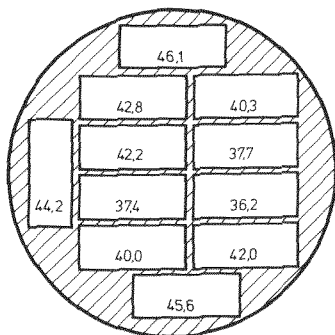


Abb. 5: Änderung von K_0 über den Querschnitt eines Graphitblocks (Blockdurchmesser 450 mm)

J-Integral-Verfahren

Das J-Integral nach Rice ist darstellbar als:

$$J_v = - \frac{dU}{da} \bigg|_v = \text{const}$$

U: in die Probe bis zur Verlängerung v eingespeiste Energie

a: Rißlänge

Bestimmung von $J_0 = J(v_0)$ mit einem Satz Proben unterschiedlicher Anfangsrißlängen a (v_0 : Probenverlängerung bei Rißausbreitung).

Probengrößen:

A und B (vgl. Abb. 2)

	A	B
$J_0 / \text{N mm}^{-1}$	$0,077 \pm 0,026$	$0,135 \pm 0,023$
$K_0 / \text{N mm}^{-3/2}$	$21,5 \pm 2,6$	$28,1 \pm 2,8$
Probenzahl	17	35

Der Anstieg von J_0 und K_0 ist statistisch signifikant. In guter Näherung ergibt sich die quadratische Beziehung

$$J_0 = C \cdot K_0^2$$

Schallemissionsuntersuchungen

Lineare Ortung der Schallereignisse bei Belastung einer CT-Probe (Typ C) bis zum Reißfortschritt mittels 100 Kanal Schallanalysators und 2 Schallaufnehmern. Aufzeichnung des Ereignissummensignals parallel zum Einschnitt (Reißfortschrittsrichtung). Die Schallsummensignale sind ein Maß für die in der Probe dissipierten elastischen Energien.

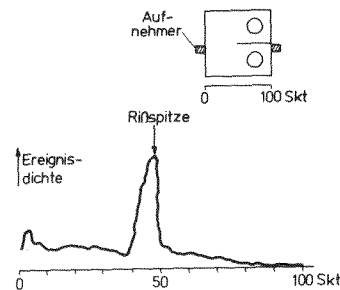


Abb. 6: Verteilung der Schallereignisse in einer CT-Probe vom Typ C

Die Energiedissipation ist nicht auf einen Nahbereich um den Reißgrund („plastische Zone“) beschränkt, sondern erfolgt im gesamten Probenligament.

- ① Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_0 und das kritische J-Integral J_0 von Reaktorgraphit steigen mit dem Volumen der Prüfprobe an.
- ② Bei dehnungsgesteuerter Belastung größerer Volumina in Spannungsgradientenfeldern wird das Festigkeitspotential des Reaktorgraphits optimal genutzt. Dieses Verhalten erweist sich als günstig für die Reflektorböcke im HTR, weil dort die Spannungsbelastungen durch aufgeprägte Verformungen hervorgerufen werden. Spannungsrelaxation durch das bestrahlungsinduzierte Kriechen wirkt zusätzlich in günstiger Weise.
- ③ Feinkorngraphite mit hoher einachsiger Zugfestigkeit ergeben gegenüber relativ grobkörnigen Reaktorgraphiten keine wesentlich höheren bruchmechanischen Kennwerte.

Beeinflussung des Bestrahlungsverhaltens von grafitischen Materialien und pyrolytischem Kohlenstoff durch Unterschiede im Fluß schneller Neutronen

H. A. Schulze, R.-E. Schulze, W. Delle, A. Naoumidis
Institut für Reaktorwerkstoffe, Kernforschungsanlage Jülich GmbH

UNTERSUCHUNGS - GEBIET:

Komponentenmaterialien für kugelförmige
Brennelemente
– Grafitische Brennelementmatrix
– Pyrokohlenstoff
sowie Reaktorgrafit

ZIELSETZUNG:

Auswertung von Materialdaten vor und
nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen
aus Experimenten mit unterschiedlichen
Zielsetzungen

Ermittlung von Einflußparametern (Keines
der Experimente war zum Nachweis des
Bestrahlungsparameters „Neutronenfluß“
ausgelegt)

BESTRAHLUNG UND MESSUNG:

Isotherme Serienbestrahlungen im HFR-
Petten (Niederlande) mit vollinstrumentier-
ten Bestrahlungseinsätzen

Gemeinsame Durchführung der Expe-
rimente: DRAGON-Projekt,
ECN Nederland, Kernforschungsan-
lage Jülich, Euratom Petten

Ermittlung der Materialdaten für jede
Probe akkumulativ nach Fluenzintervallen
von etwa $0,5$ bis $1,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ EDN}$

Messung von Lineardimensionen, Material-
grundgrößen, speziellen Strukturgrößen

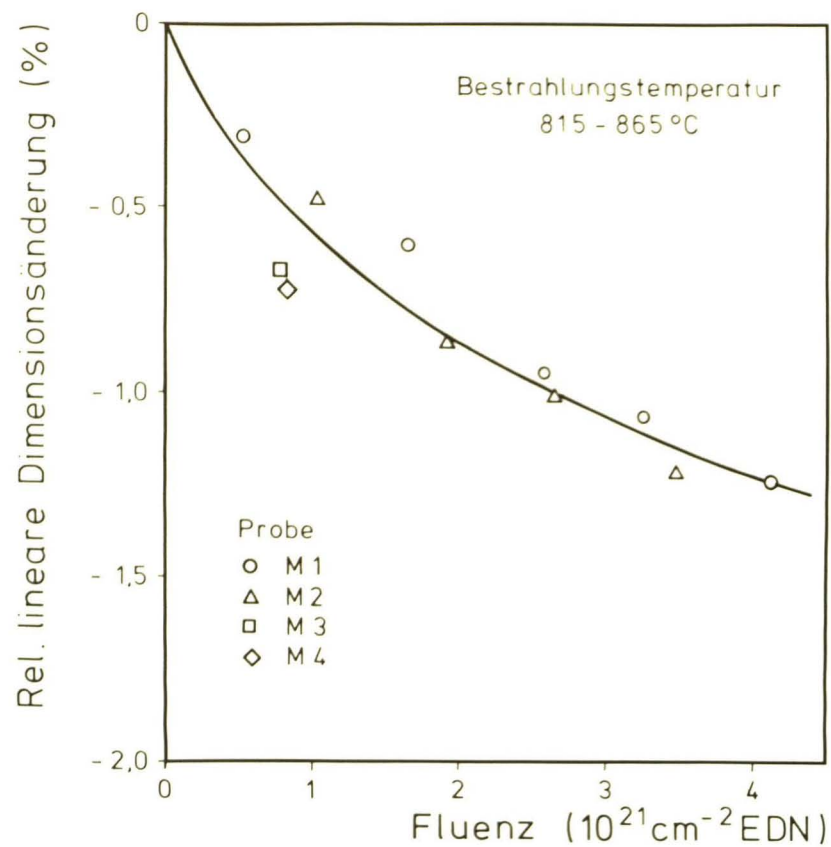
ERGEBNISSE:

Unterschiede im Fluß schneller Neutronen
können das Bestrahlungsverhalten von
grafitischen Materialien und Pyrokohlen-
stoff beeinflussen
Nachweise über den Einfluß des Bestrah-
lungsparameters „Neutronenfluß“ auf das
fluenzabhängige Materialverhalten werden
ermöglicht, sofern die Proben-Auswahl-
kriterien zur Elimination anderer Parameter
erfüllt werden können.

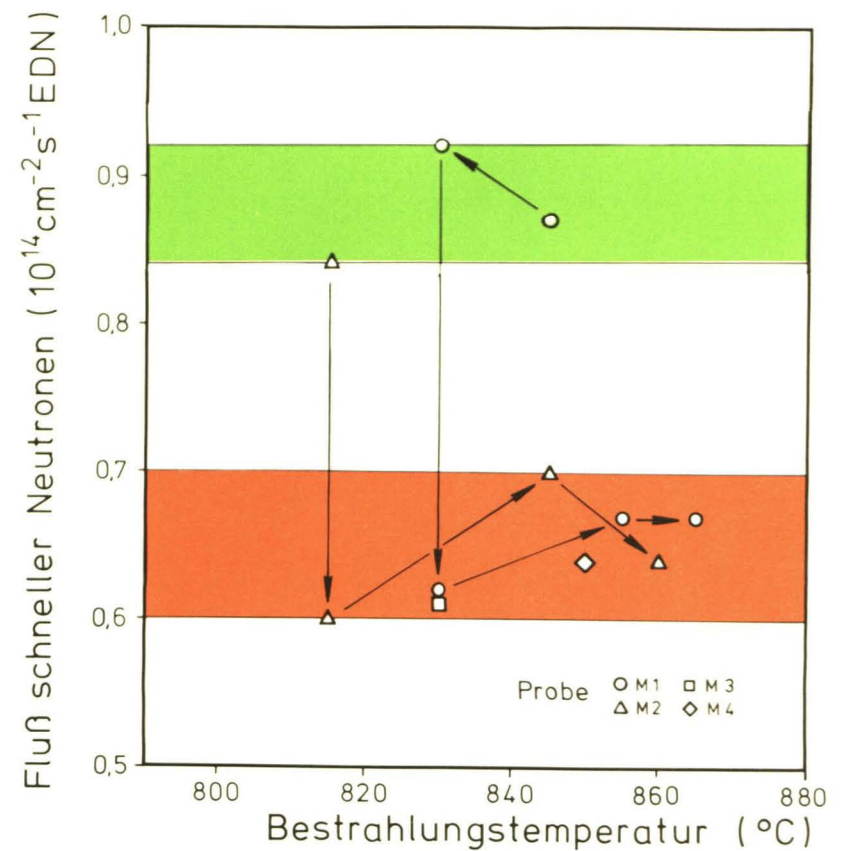
Bei Verringerung des Neutronenflusses
wurden beobachtet:

- Verstärkte fluenzabhängige
Schrumpfung grafitischer Matrix-
materialien und eines Reaktorgrafits
- Steilerer Anfangsanstieg und erhöhter
Maximalwert der fluenzabhängigen
relativen Änderung des dynamischen
Elastizitätsmoduls grafitischer Matrix
- Verschiebung des Extremwertes der
fluenzabhängigen Konzentration von
Mikroporen des Pyrokohlenstoffs zu
geringerer Fluenz

GRAFITISCHE MATRIX FÜR KUGELFÖRMIGE BRENNNELEMENTE



Fluenzabhängige Dimensionsänderung von vier Matrixproben dargestellt durch die mittlere Isotherme zeigt Meßwertstreuung



Lage der Matrixproben im Neutronenfluß-Bestrahlungstemperatur-Diagramm während der einzelnen Bestrahlungsintervalle

PROBEN-AUSWAHLKRITERIEN:

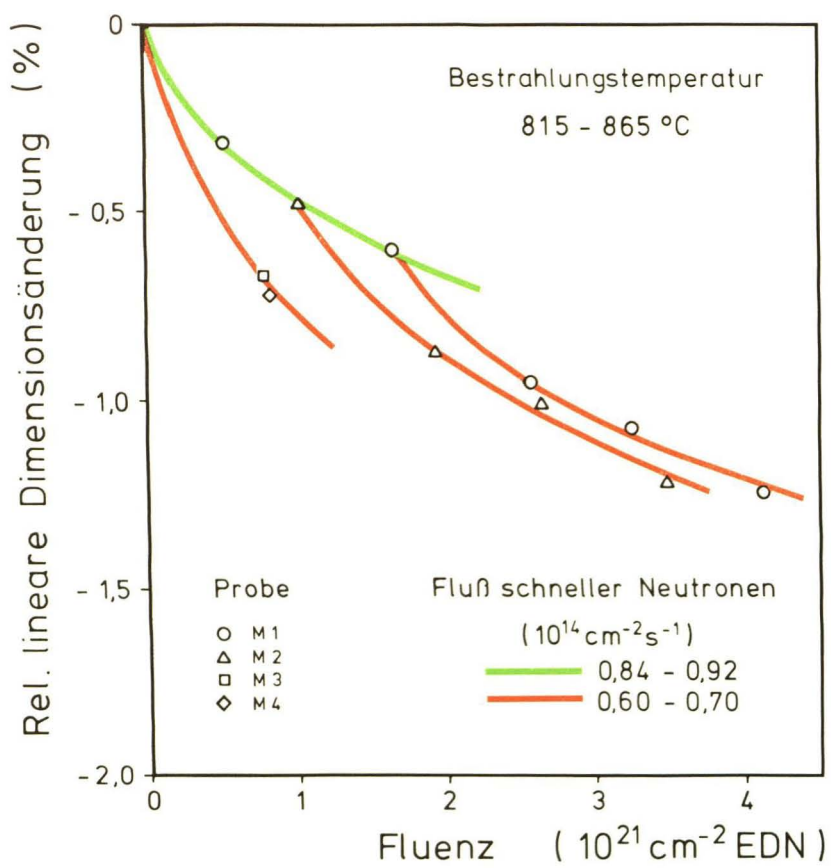
Praktisch keine Unterschiede in den Materialdaten vor Bestrahlung

Möglichst geringe Unterschiede in der Bestrahlungstemperatur

Unterschiede im Fluß schneller Neutronen

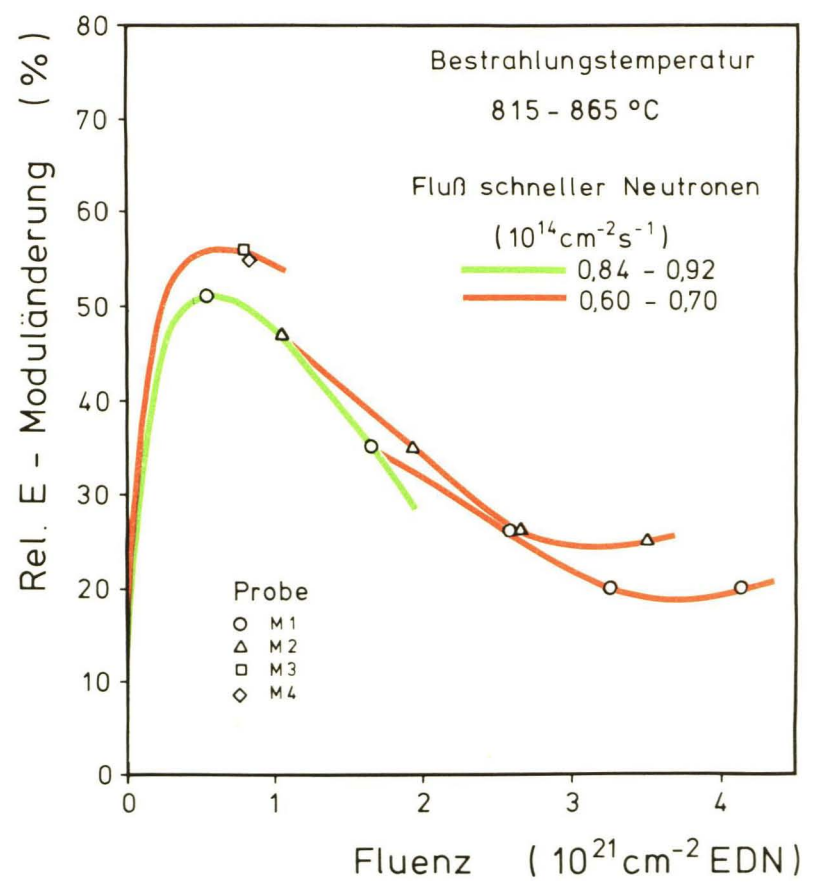
Änderung des Neutronenflusses jeweils bei konstanter mittlerer Bestrahlungstemperatur

Praktisch keine Temperatur- und Flußgradienten längs der Probe



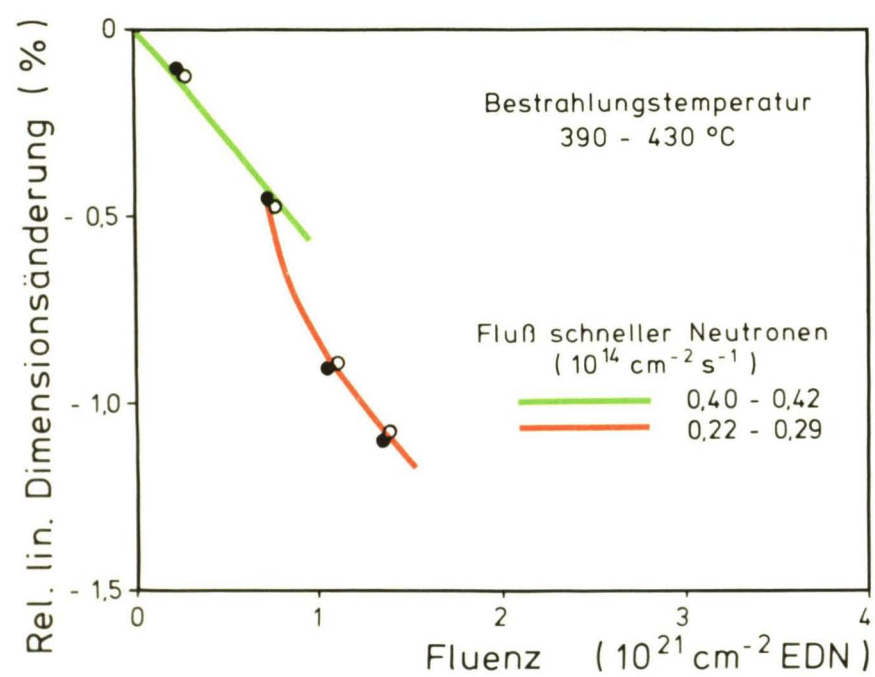
Berücksichtigung des Neutronenflusses führt zur Darstellung von Isoflußkurven für die vier Matrixproben

Ergebnis: Verstärkte Schrumpfung bei Verringerung des Flusses



Fluenzabhängige Änderung des dyn. Elastizitätsmoduls der vier Matrixproben dargestellt durch Isoflußkurven

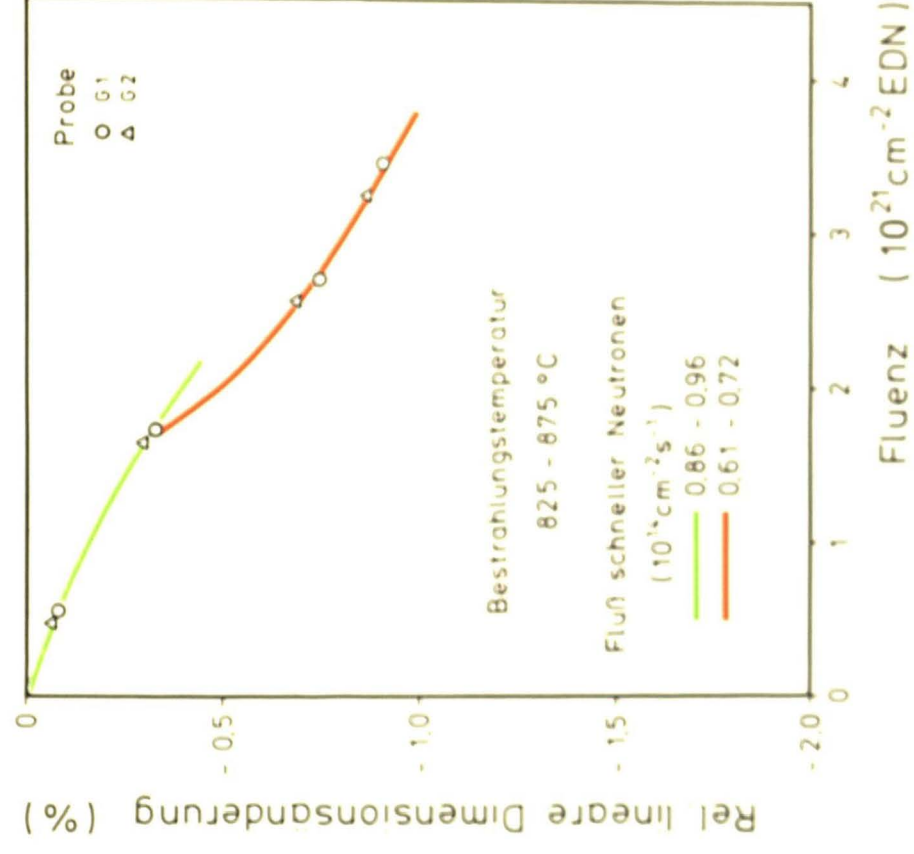
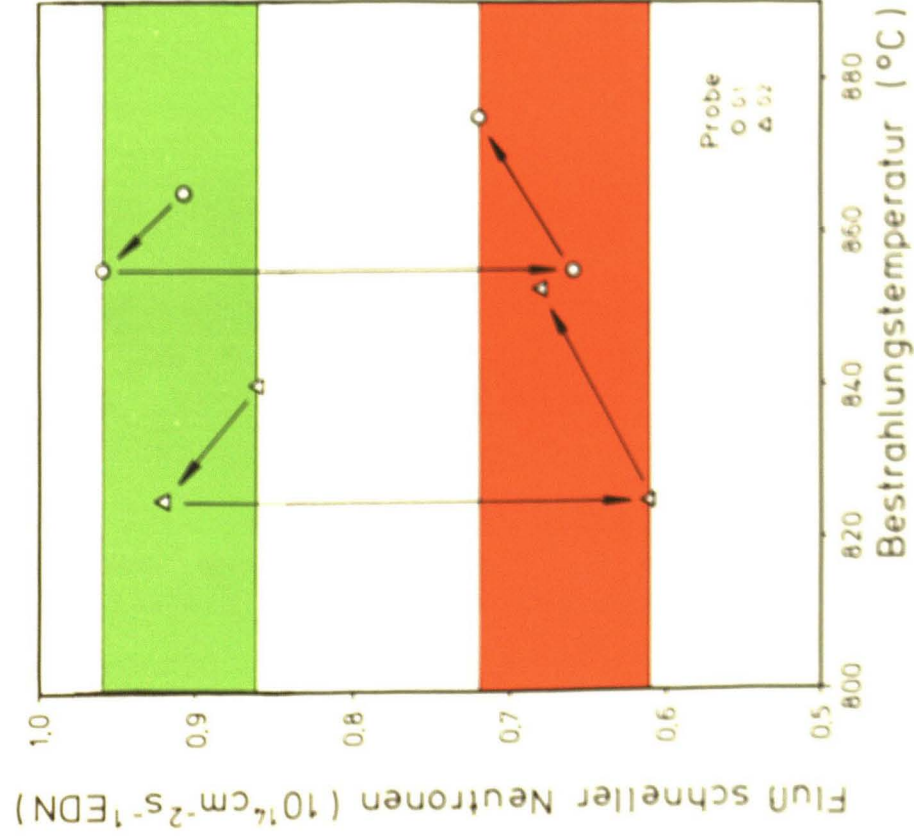
Ergebnis: Steilerer Anfangsanstieg und erhöhter Maximalwert bei Verringerung des Flusses



Fluenzabhängige Dimensionsänderung von zwei Matrixproben dargestellt durch Isoflußkurven.

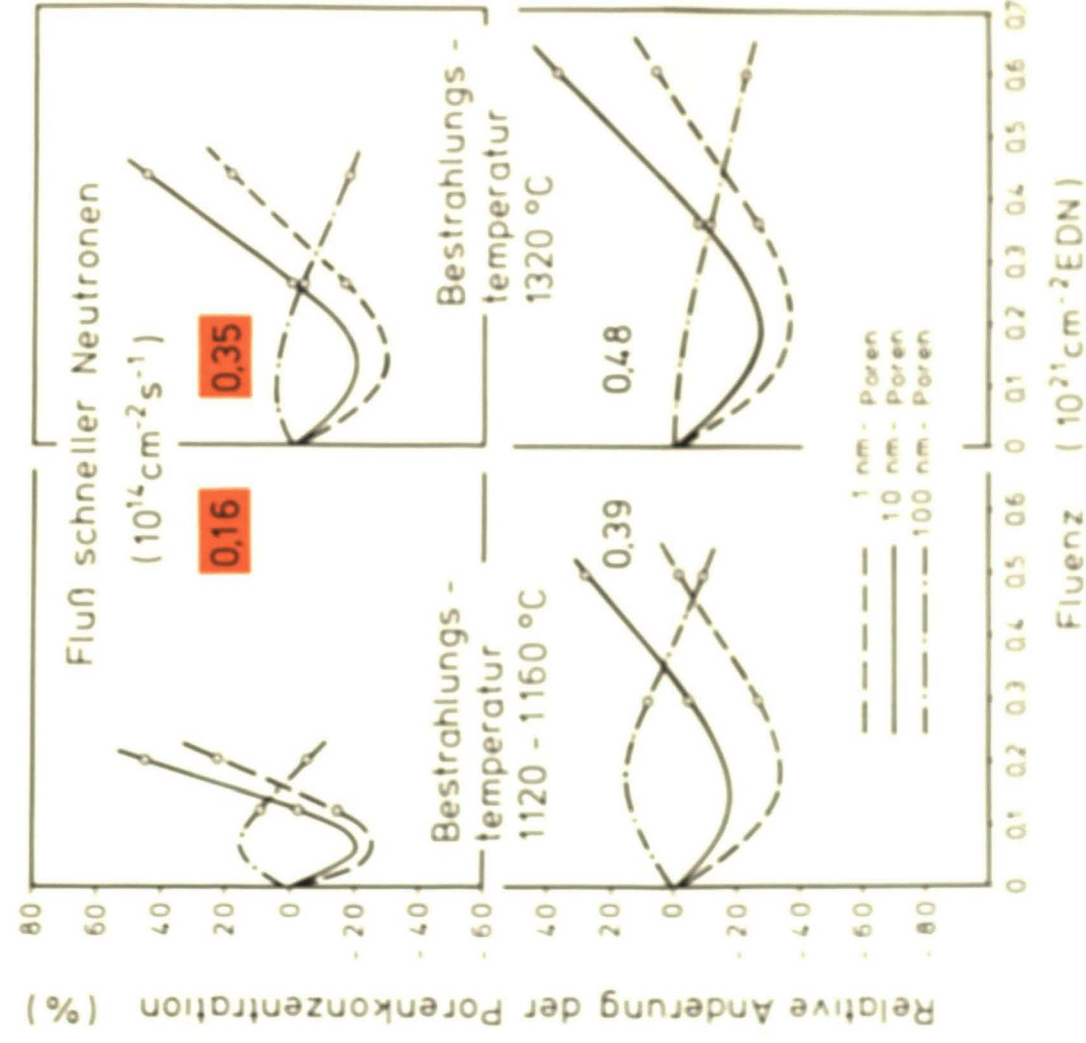
Ergebnis: Gleicher Flußeffect wie im höheren Bestrahlungstemperaturbereich

REAKTORGRAFIT



Lage von zwei Grafitproben in Neutronenfluß-Bestrahlungstemperatur-Diagramm während der einzelnen Bestrahlungsintervalle und Darstellung der Dimensionsänderung durch Isoflußkurven
Ergebnis: Verstärkte Schrumpfung bei Verringerung des Flusses

PYROLYTISCHER KOHLENSTOFF



Darstellung der fluenzabhängigen relativen Änderung der Konzentration von Mikroporen im Pyrokohlenstoff durch Isoflußkurven

Ergebnis: Verschiebung der Extremwerte zu geringerer Fluenz

UNTERSUCHUNG VON HOCHTEMPERATURLEGIERUNGEN FÜR WÄRMEÜBERTRAGENDE KOMPONENTEN DER PROTOTYPANLAGE NUKLEARE PROZEßWÄRME

H. Schuster

Institut für Reaktorwerkstoffe

Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Einleitung

Mit dem Projekt "Prototypanlage für nukleare Prozeßwärme", PNP, soll die thermische Leistung eines Hochtemperaturreaktors für die Vergasung von Kohle nutzbar gemacht werden.

Für dieses Projekt wurde die Austrittstemperatur des Cores auf 950 °C festgelegt. Helium als Transportmedium überträgt die Leistung auf die Wärmetauscher und damit auf die chemischen Prozesse.

Das Core kann diese hohe Temperatur nach der bisherigen Entwicklung des HTR prinzipiell bereitstellen. Werkstoffgrundlage dafür ist, daß es im heißen Bereich vollständig aus keramischen Materialien besteht. Hingegen bedeutet der Kontakt der metallischen Rohrwände der Wärmetauscher mit dem 950 °C heißen Helium, das geringe Mengen von aufkohlenden und oxidierenden Verunreinigungen enthält, unter den Sicherheitsansprüchen einer nuklearen Anlage eine große Aufgabe für die Bereitstellung der notwendigen Legierungen. Die maximale Gastemperatur übersteigt 2/3 der absoluten Schmelztemperatur der infrage kommenden Werkstoffe, d. h. thermisch aktivierte Transportprozesse in den Metallen können während der Einsatzzeit Strukturänderungen und Änderungen durch Korrosion bewirken, deren Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften ermittelt werden muß.

Prototypanlage

Bild 1 zeigt das System der geplanten Prototypanlage in einer für diesen Vortrag ausreichenden Vereinfachung. An das Core werden je ein Loop für die hydrierende Vergasung und die Wasserdampfvergasung der Kohle angekoppelt. Bei der Linie der hydrierenden Vergasung ist hier nur der wärmeverbrauchende Teilprozeß der Methanreformierung dargestellt, der direkt im Primärkreis des

Reaktors beheizt wird. In der nachfolgenden Gasfabrik wird dann mit dem gebildeten Wasserstoff die Kohle vergast.

Die Wasserdampfvergasung kann nicht ohne einen Zwischenwärmetauscher realisiert werden. Dem Zwischenwärmetauscher folgt nach dem sekundären Kreislauf der sog. "Tauchsieder", der die Wärme auf das Wirbelbett der Kohlevergasung überträgt.

Die schraffierten Flächen sollen Schnitte durch die Rohrwände der wärmeübertragenden Komponenten darstellen. Im gesamten skizzierten System weichen die Gasdrücke nur wenig von 40 bar ab, wodurch die Rohrwände im stationären Betrieb unter sehr geringen Druckdifferenzen stehen. Die normalen Primärspannungen in den Rohrwänden bleiben dadurch kleiner als 3 N/mm^2 .

Die Reformerrohre, mit ca. 100 mm \varnothing und mit einer Wandstärke von 10 - 15 mm, haben den Anforderungen zu genügen, die von einer Trennwand zwischen dem aktiven Primär- und dem nichtaktiven Produktbereich gefordert werden. Die Werkstoffbeanspruchungen liegen, im wesentlichen durch die limitierte Heliumtemperatur und die geringen Druckdifferenzen, unter denjenigen von Rohren einer konventionellen chemischen Reformieranlage. Die nuklearen Spezifikationen erfordern jedoch Materialkenntnisse, die über das bisher erreichte Niveau bei konventionellen Anlagen hinausgehen. Die Entwicklung von Wiederholungsprüfverfahren und die Garantie einer Mindest-Restduktilität nach langen Einsatzzeiten sind hierbei besondere Probleme.

Die Rohrwände des Zwischenwärmetauschers werden die höchsten Normalbetriebstemperaturen der wärmeübertragenden Komponenten in der Prototypanlage erreichen: ca. 920 - 930 °C. Die jetzige Auslegung sieht relativ dünne Rohrwände mit kleinen Durchmessern vor, zu deren Herstellung eine gute Verformbarkeit des Werkstoffes - mit gleichzeitig hohen Langzeitfestigkeitswerten - nötig ist. Außerdem muß die Korrosion durch die Verunreinigungen im Primärkreisgas beherrscht werden, damit Abschlüsse auf die Wandstärke vermieden werden können.

Die Maximaltemperatur der Tauchsiederrohre liegt ca. 50 °C niedriger als die der Rohre im Zwischenwärmetauscher. Der Werkstoff hat jedoch erschwerten Korrosionseinflüssen standzuhalten, die durch aggressive Kohlebestandteile des Wirbelbettes entstehen.

Bild 2 soll in den drei Parameterachsen: Einsatzzeit, -Temperatur und Primärspannung den Anwendungsbereich für metallische Werkstoffe im Projekt PNP zwei verwandten Bereichen der Technik gegenüberstellen, u. zw. dem Flugzeugturbinenbau und dem Bau chemischer Hochtemperaturanlagen.

Die Temperaturen in den PNP-Komponenten sind niedriger als die der Bauteile der Nachbarbereiche. Bedeutsam ist hierbei, daß die PNP-Materialtemperaturen durch ein wärmeübertragendes Medium - das HTR-Helium - entstehen, dessen eigene kontrollierte Temperatur nur wenig höher liegt, als die der Komponenten; ein Sicherheitsvorteil gegenüber dem Betrieb mit fossil beheizten Flammgasen in den Nachbargebieten. Besonders groß ist der Unterschied in den Primärspannungen, die in der nuklearen Anlage durch geringe Druckdifferenzen an den Rohrwänden niedrig gehalten werden. Die vorgesehene Beanspruchungsdauer jedoch übersteigt konventionelle Werte erheblich und eröffnet, durch die Zeitabhängigkeit der metallurgischen Eigenschaften, einen neuen, aufwendigen Bereich metallkundlicher Untersuchungen und Entwicklungen.

Werkstoffprogramm

Für die notwendigen Arbeiten im Werkstoffbereich ist für das Projekt PNP ein Werkstoffprobungs- und -entwicklungsprogramm begonnen worden, Bild 3 einen Ausschnitt zeigt. Es wird vom Bund und vom Land NRW gefördert und von 5 Gesellschaften - der Kernforschungsanlage Jülich, den reaktorbauenden Firmen HRB und GHT, den Kohlefirmen BF und RBW - verantwortlich getragen. In insgesamt 21 Einzelaufgaben werden die verschiedenen Eigenschaften der Werkstoffe für den Hochtemperaturbereich ermittelt und ggf. weiter entwickelt. Ich möchte die Untersuchung des Zeitstandverhaltens als Beispiel herausgreifen. Hier werden fast 2000 Probenprüfplätze durch die Projektpartner in Einzel- und Mehrprobenprüfständen dem Projekt zur Verfügung stehen, wobei die meisten unter simulierten Betriebsatmosphären, d. h. - außer mit Luft als Referenzatmosphäre - unter Helium mit realistisch eingestellten Spurenverunreinigungen oder den Prozeßgasen betrieben werden. Das Arbeitsprogramm wird unter den beteiligten Labors aufgeteilt und abgestimmt. Ziel ist die Bereitstellung eines Datenumfanges nach den ISO-Empfehlungen für die ausgewählten Grundwerkstoffe und die Schweißnähte.

Im Rahmen dieses Programmes wird eine Reihe von Arbeiten an die Stahlindustrie oder an Materialprüfinstitute vergeben.

Legierungsauswahl

Es ist für das Materialprogramm frühzeitig klar geworden, daß der volle Umfang der erforderlichen Charakterisierung der Werkstoffe nur an einer eingeschränkten Zahl von Legierungen durchgeführt werden kann. Wir haben uns in einem Basisprogramm auf 8 kommerzielle Legierungen beschränkt. Bild 4 zeigt den Bereich dieser Referenzwerkstoffe in einem Diagramm mit den Achsen der 100.000 h - Zeitstandfestigkeit und der Temperatur und stellt diesen Bereich wichtigen Legierungstypen gegenüber (Zeitstandfestigkeiten von 10^5 h sind heute natürlich noch extrapolierte Werte). Die 2 Werkstoffe Hastelloy S und Inconel 617 begrenzen den Festigkeitsbereich der für das Basisprogramm ausgewählten Referenzlegierungen. Die Werkstoffe ordnen sich oberhalb der stabilisierten Austenite an. Andererseits meinen wir, daß Ausscheidungshärtung durch die γ' -Phase, oxiddispers ferfestigte Legierungen sowie auch Legierungen der refraktären Metalle - Beispiel TZM - nicht mit einbezogen werden sollten, da wirtschaftliche und technische Gründe dagegen sprechen. Das Bild weist auch darauf hin, daß bisher nur für einen Referenzwerkstoff - Incoloy 800 H - akzeptierte Auslegungsrichtlinien definiert worden sind und das auch nur bis zu der unteren Grenze des hier interessierenden Temperaturbereiches. Das zugehörige Regelwerk ist der ASME Code Case 1592. Die Erweiterung von Auslegungsvorschriften bis zu 950 °C für die neuen Legierungen wird eine wichtige Aufgabe sein, die einschließen wird, daß man auch einige der bisher etablierten Regeln in dem höheren Temperaturbereich verlassen muß und neue Vorschläge für die Verwendung von Materialdaten in der Konstruktion anwendungsreif zu machen sind.

Sie sehen an der unteren Kante des Diagramms die PNP-Normalbetriebsbeanspruchungen eingezeichnet, die noch einen deutlichen Abstand von den Zeitstandfestigkeiten der gewählten Legierungen haben.

Einzelaufgaben

Ich möchte auf den Vergleich zwischen Werkstoffmöglichkeiten und Werkstoffanforderungen anhand einiger wichtiger Materialeigenschaften näher eingehen und zunächst auf die Korrosion der Legierungen in den Betriebsgasen einen Blick werfen.

Korrosion

Bild 5 charakterisiert das Aufkohlungs- und Oxidationspotential von Betriebsatmosphären der Prototypanlage. Auf der Ordinate ist das Druckverhältnis der gasförmigen Anfangs- und Endprodukte einer sauerstoffbildenden Reaktion, auf der Abzisse das entsprechende Verhältnis einer kohlenstoffabgebenden Reaktion aufgetragen worden. Steigende Werte bedeuten steigendes Oxidations- bzw. Aufkohlungspotential einer Gasatmosphäre. Die Felder geben Wertebereiche für die erwarteten Zusammensetzungen des Methanreformierungsgases und den Verunreinigungen im HTR-Helium an. Für einige Korrosionsprodukte von Eisen und Chrom ist der Bereich der thermodynamisch möglichen Bildung durch einen Grenzstrich und einen Pfeil markiert.

Man sieht: Das HTR-Helium hat ein deutlich höheres Aufkohlungspotential als das Prozeßgas, obwohl es nur Spuren von dem hier betrachteten Methan enthält. Das Karbid des Eisens wird z. B. im Prozeßgas nicht mehr gebildet, im HTR-Helium ist es jedoch stabil. Mit dem Oxidationspotential ist es umgekehrt: Die besser haftenden und dichter schützenden komplexen Oxide sind im HTR-Helium wenig wahrscheinlich; z. B. kann das Spinell Fe_3O_4 in HTR-Helium nicht mehr entstehen. In den folgenden Vorträgen /1 - 4/ wird ausführlich darauf eingegangen, daß in Übereinstimmung mit diesem Bild in HTR-Helium oft nur poröse Oxidschichten gebildet werden, die keinen ausreichenden Schutz gegen das Eindringen des Kohlenstoffs, d. h. gegen die Aufkohlung und nachfolgende Karbidbildung, bewirken.

Für das HTR-Helium zeigt Bild 6 Ergebnisse von Messungen dieser Aufkohlung. Es stellt die Kohlenstoffzunahme über der Einwirkungszeit für 5 Hochtemperaturlegierungen dar, wie sie bei 900 °C gemessen wurde. Der Kohlenstoffgehalt ist also in simuliertem HTR-Helium nach ungefähr einem Jahr um ca. 0,3 %, d. h. auf über das 3-fache des Ausgangsgehaltes, angestiegen. An weiterführenden Untersuchungen wird z. Z. intensiv gearbeitet, insbesondere an den brennenden Fragen

- ob sich diese Kohlenstoffaufnahme bei erträglichen Konzentrationen ab-sättigt,
- wie weit die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Duktilität, be-einflußt werden und
- ob man schützende Schichten gegen die Aufkohlung entwickeln kann.

Zeitstandverhalten

Die Situation beim Zeitstandverhalten der Legierungen soll ein Balkendiagramm erläutern (Bild 7). Es sind die Zeitstandfestigkeiten nach 10.000 h bei 900 °C und nach 100 h bei 950 °C für die 8 Referenzlegierungen dargestellt. Die Länge der grünen Balken - der Spannungswert bei 900 °C für den Bruch nach 100.000 h - ist mit der Normalbelastung, dargestellt als Vertikallinie, zu vergleichen. Die roten Balken gelten für den Probenbruch nach 100 h, einer Zeit, die über die ganze Einsatzdauer charakteristisch für die aufsummierten Störfallzeiten ist. Diese Störfälle kann man grob mit dem Temperaturanstieg des Bauteiles auf 950 °C und dem Druckabfall auf der Außenseite der Rohrwand beschreiben, wodurch - bei allen wichtigen Rohrabmessungen ähnlich - ungefähr 20 N/mm^2 als Primärspannung auftreten.

Man sieht, daß prinzipiell die Zeitstandfestigkeitsansprüche - auch nach der Anwendung üblicher Sicherheitsabstände - erfüllt werden können, wenn - insbesondere für die Störfallbedingung - auch nicht bei allen Referenzwerkstoffen komode Verhältnisse vorliegen. Eine nähere Behandlung der Situation geben 2 weitere Vorträge dieser Tagung /5, 6/.

Wechselbelastverhalten

An- und Abfahrvorgänge der Anlage bewirken in den Rohrwänden durch wechselnde Temperaturgradienten wärmespannungsinduzierte Dehnungswechsel, die die Werkstoffe belasten und ermüden. Dabei können durch Plastoermüdung Risse entstehen und fortschreiten, die die Lebensdauer begrenzen.

Im Temperaturbereich über 600 °C liegen bisher nur einzelne Messungen, meist für andere Zielsetzungen, vor, von denen Bild 8 ein Beispiel gibt. Es zeigt für Incoloy 800 H Meßwerte bei 760 °C, die in verschiedenen Labors der USA ermittelt worden sind. Der schon erwähnte ASME Code schreibt einen Sicherheitsfaktor von 20 für die Bruchwechselzahl vor. Nimmt man 1000 Langsamlastwechsel über den Zeitraum der Lebensdauer der Anlage an, so ist also bei 760 °C die plastische Verformung während der Zyklisierung, an allen Stellen der Komponente, unter 0,1 % zu halten. Nach Vorliegen ausreichender Daten, die die Einflüsse von höheren Temperaturen als 760 °C, der Frequenz der Zyklisierung, von langen Haltezeiten und auch der umgebenden Atmosphäre klarstellen, können von diesen Materialuntersuchungen her Auflagen resultieren, die die Zyklenzahl oder die Geschwindigkeit von An- und Abfahrvorgängen, denen die Komponenten ausgesetzt werden dürfen, beschränken.

Legierungsentwicklung

Im letzten Jahr hat das Materialprogramm eine wesentliche Erweiterung erfahren, die die Beschränkung auf die Referenzlegierungen durchbricht: Ausgehend von den Korrosionserscheinungen im HTR-Helium wird nunmehr ein größerer Aufwand auch für die Legierungsentwicklung, die sich bisher nur auf Werkstoffe für den Tauchsieder der Wasserdampfvergasung von Kohle sowie auf eine kleinere Aktivität zur Erhöhung der Zeitstandfestigkeit beschränkte, getrieben. Dabei behalten zunächst die gewählten Referenzlegierungen die Priorität für die Auslegung; sie werden weiterhin im alten Umfang charakterisiert. Schon heute jedoch soll begonnen werden, die an sich für andere Anwendungsbereiche entwickelten Legierungen der Referenzliste für die spezifischen PNP-Bedingungen zu ertüchtigen.

Schlußbemerkung

Diese wenigen Beispiele sollten Ihnen zeigen, daß auf die Werkstoffe durch die PNP-Spezifikationen eine Reihe von Anforderungen zukommen, deren jeweils separate Erfüllung möglich erscheint. Nachzuweisen bleibt der sichere Abstand zwischen Eigenschaften und Anforderungen und die Beständigkeit der Legierungen gegenüber den möglichen Überlagerungen mehrerer Einwirkungen, wie z. B. durch Korrosion und gleichzeitige mechanische Belastung oder auch die Schadensakkumulation durch eine Folge von unterschiedlichen zyklischen und stationären Beanspruchungen.

Zitate

- /1/ O. Demel, H. G. A. Bates: Korrosionsverhalten austenitischer Fe-Cr-Ni-Legierungen in HTR-Helium
Vortrag D-520, Reaktortagung 1978

- /2/ U. Schmidt, D. F. Lupton, H. G. A. Bates, L. W. Graham: Einfluß von Oxidschichten auf die Aufkohlung von Legierungen in HTR-Helium
Vortrag D-521, ebda

- /3/ R. Bauer, B. Fürst, G. Wahl: Thermodynamik des Oxidations- und Aufkohlungsverhaltens von Hochtemperaturlegierungen in HTR-Helium
Vortrag D-522, ebda

- /4/ W. Jakobeit, K. Schneider: Beeinflussung des Zeitstandverhaltens von Hochtemperaturlegierungen für Turbinenschaufeln durch reaktorspezifisch verunreinigtes Helium
Vortrag D-530, ebda.
- /5/ G. Hachenberg, P. Ennis, P. L. Rittenhouse: Kriechuntersuchungen für den Qualifikationsnachweis von HTR-Legierungen
Vortrag D-523, ebda.
- /6/ H.-J. Seehafer: Ist der Einsatz wärmetauschender Komponenten bei Kühlmitteltemperaturen von 950 °C aus der Sicht der Festigkeit zu rechtfertigen
Vortrag D-532, ebda.

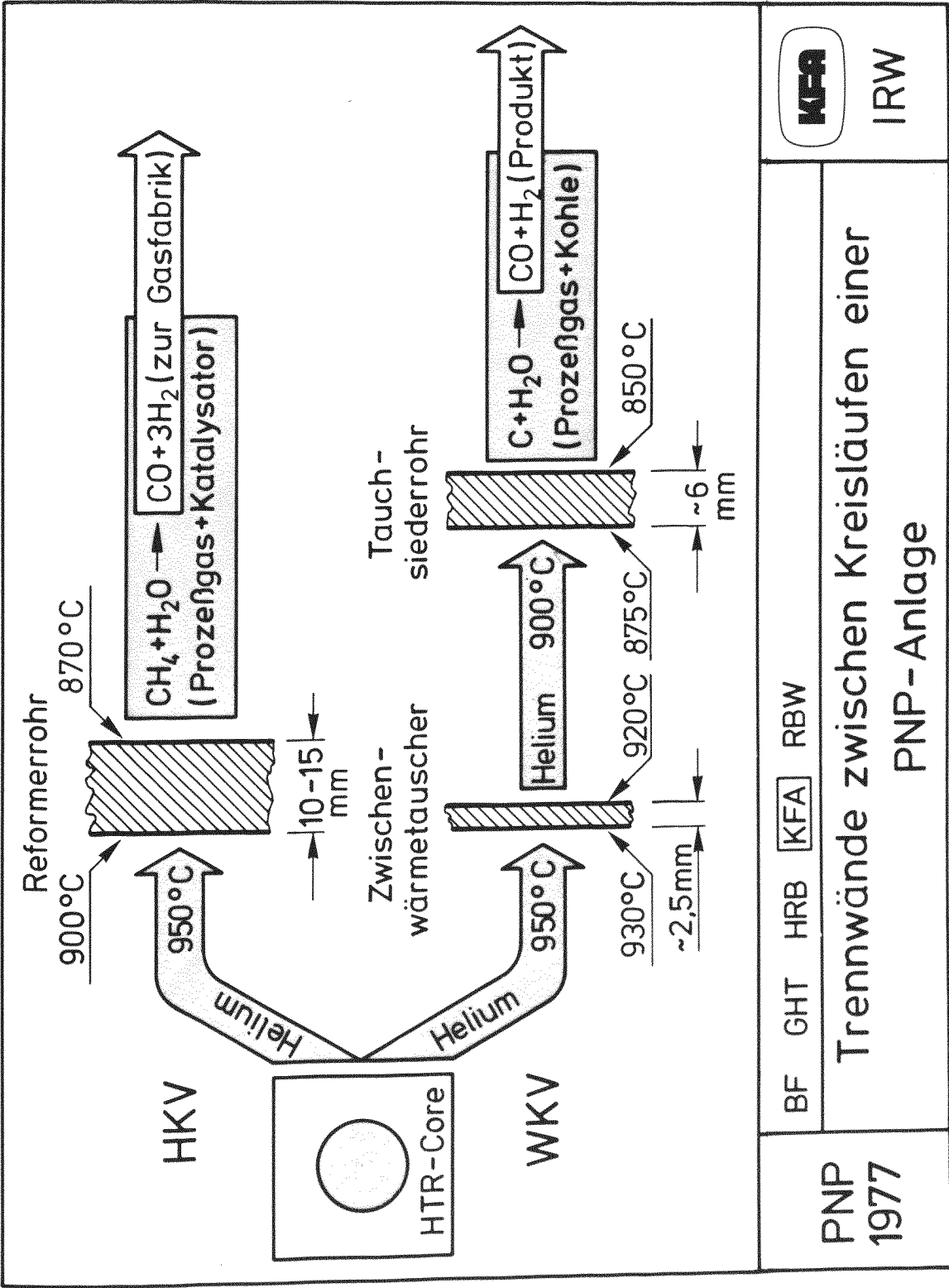


Bild 1

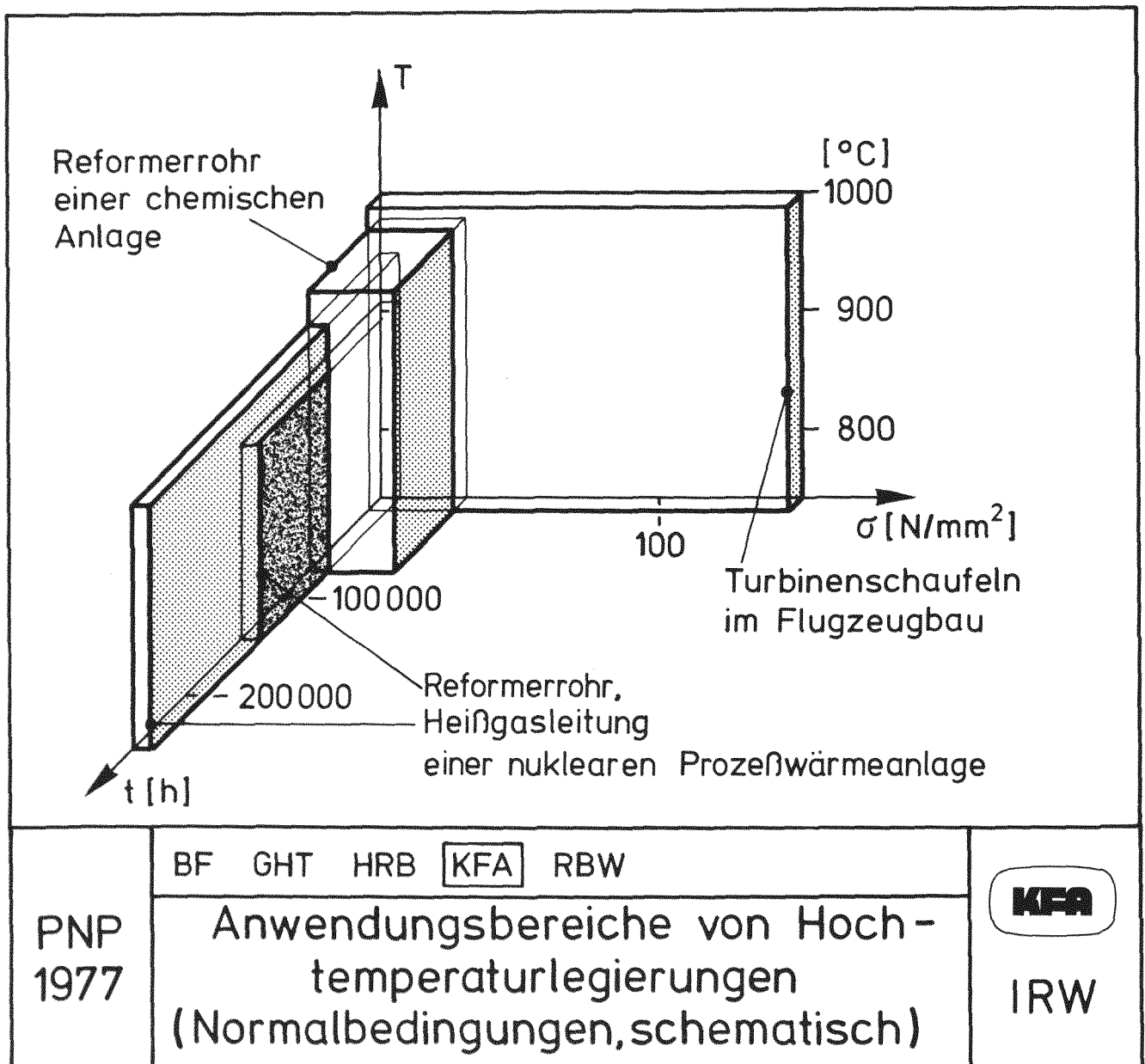


Bild 2


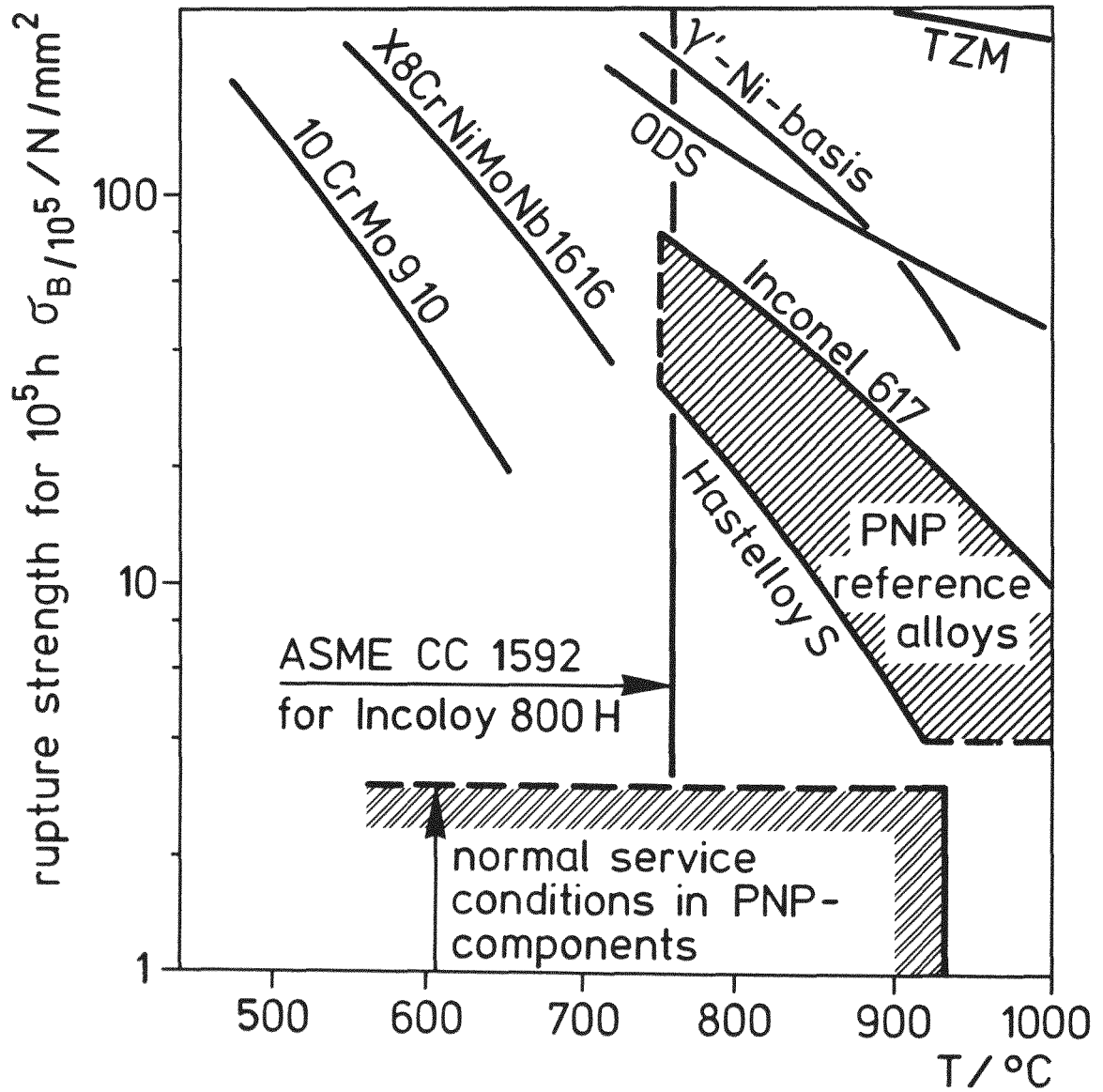
Partnergesellschaft des Projektes PNP Aufgabe	Kernforschungszentrum	reaktorbauende Firmen		Kohlebereich	
	KFA Jülich	HRB Mannheim	GHT Bensberg	BF Essen	RBW Köln
Metalle:					
Korrosion	in HTR-He, Pr.-Gas	in HTR-Helium		in Prozeßgas	
Zeitstandverhalten	in Luft ¹⁾ , HTR-He, Pr.-Gas	in HTR-Helium		in Pr.-Gas ²⁾	in Pr.-Gas ^{3),4)}
Ermüdungsversuche	lcf in Luft, Pr.-Gas, HTR-He	lcf und hcf in Luft, HTR-He		—	—
H-, T-Permeation	H- u. T-Permeation	T-Permeation		H (T)-Permeation ⁸⁾	
Legierungsentwicklung	Grundlagen ^{5),6)}	für Absorber- stäbe ²⁾	Für Primärkreis- komponenten ^{2),7)}	für WKV ²⁾	—
16 weitere Einzelaufgaben (incl. Keramiken)	Beteiligung nach vorhandener Kapazität				
Zusammenarbeit mit: ¹⁾ TH Darmstadt ³⁾ DECHEMA Frankfurt ⁵⁾ HTMP Wimborne/UK ⁷⁾ TEW Krefeld ²⁾ MFI Duisburg-H. ⁴⁾ MPI Düsseldorf ⁶⁾ INCO Birmingham/UK ⁸⁾ Uni Münster					
PNP 1978	BF GHT HRB KFA RBW				 IRW
	Aufteilung der Aufgaben des Materialprogrammes PNP (Ausschnitt)				

Bild 3



KFA

IRW

BF GHT HRB **KFA** RBW

PNP Reference Alloys

PNP
1978

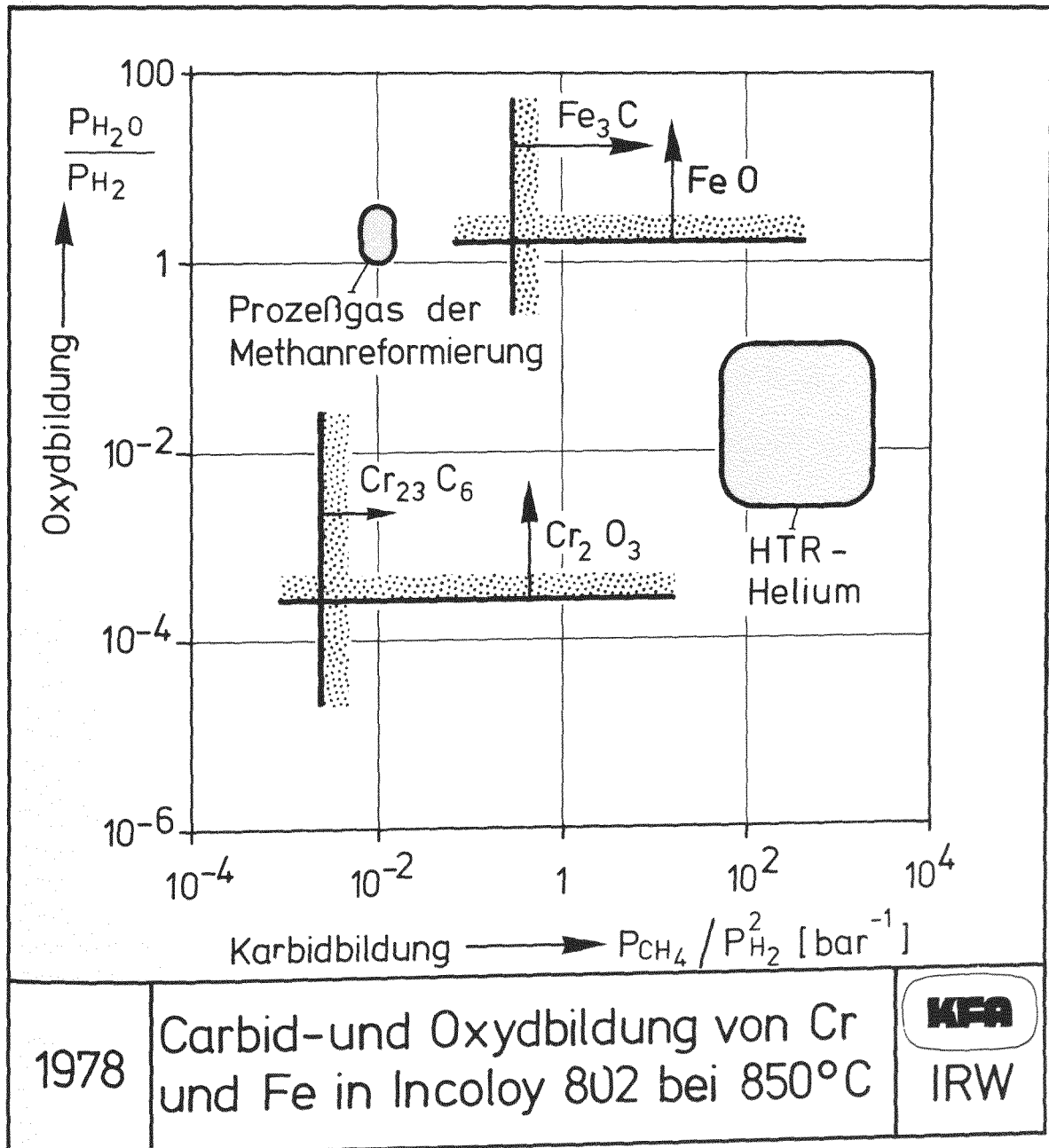


Bild 5

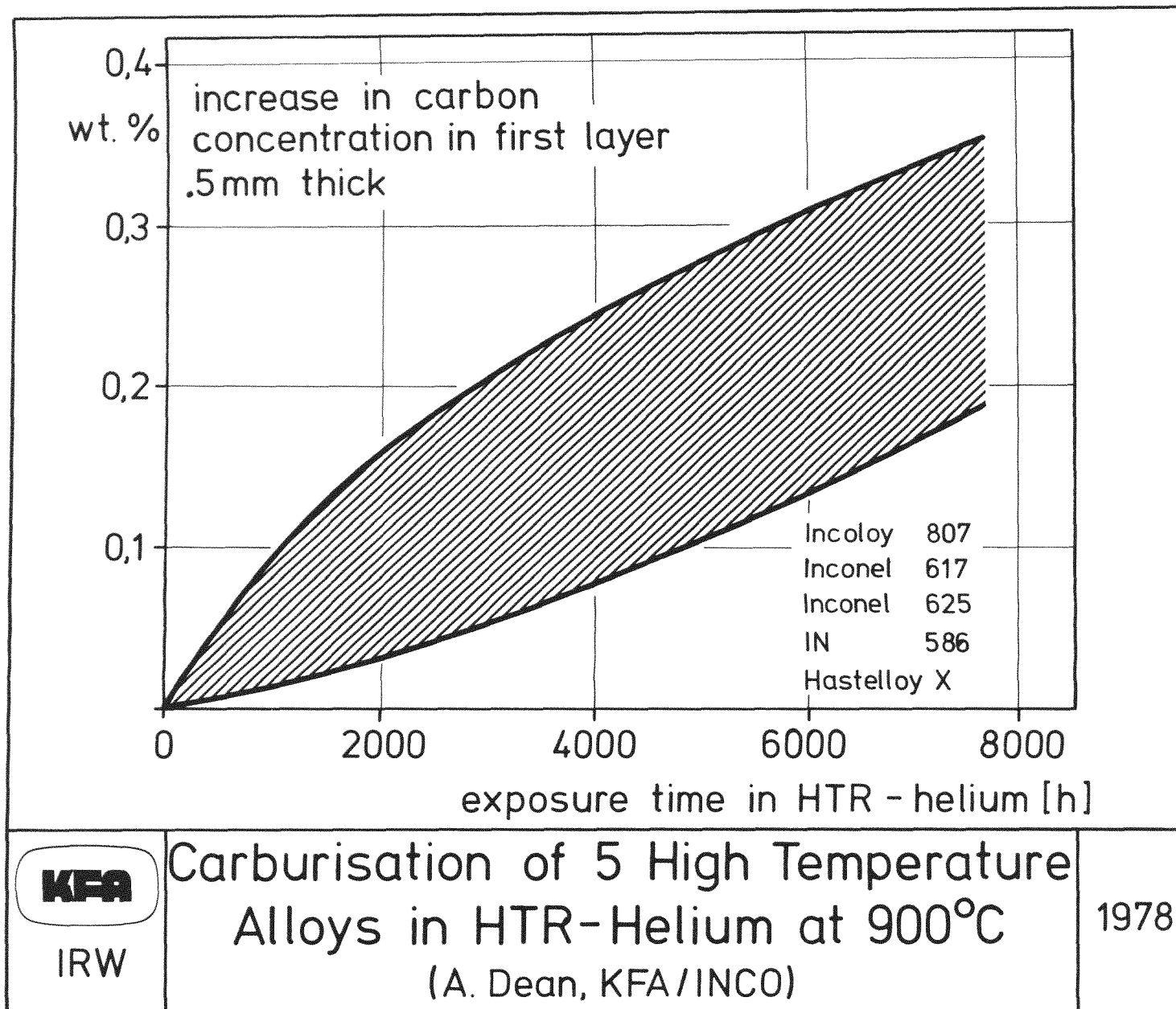


Bild 6

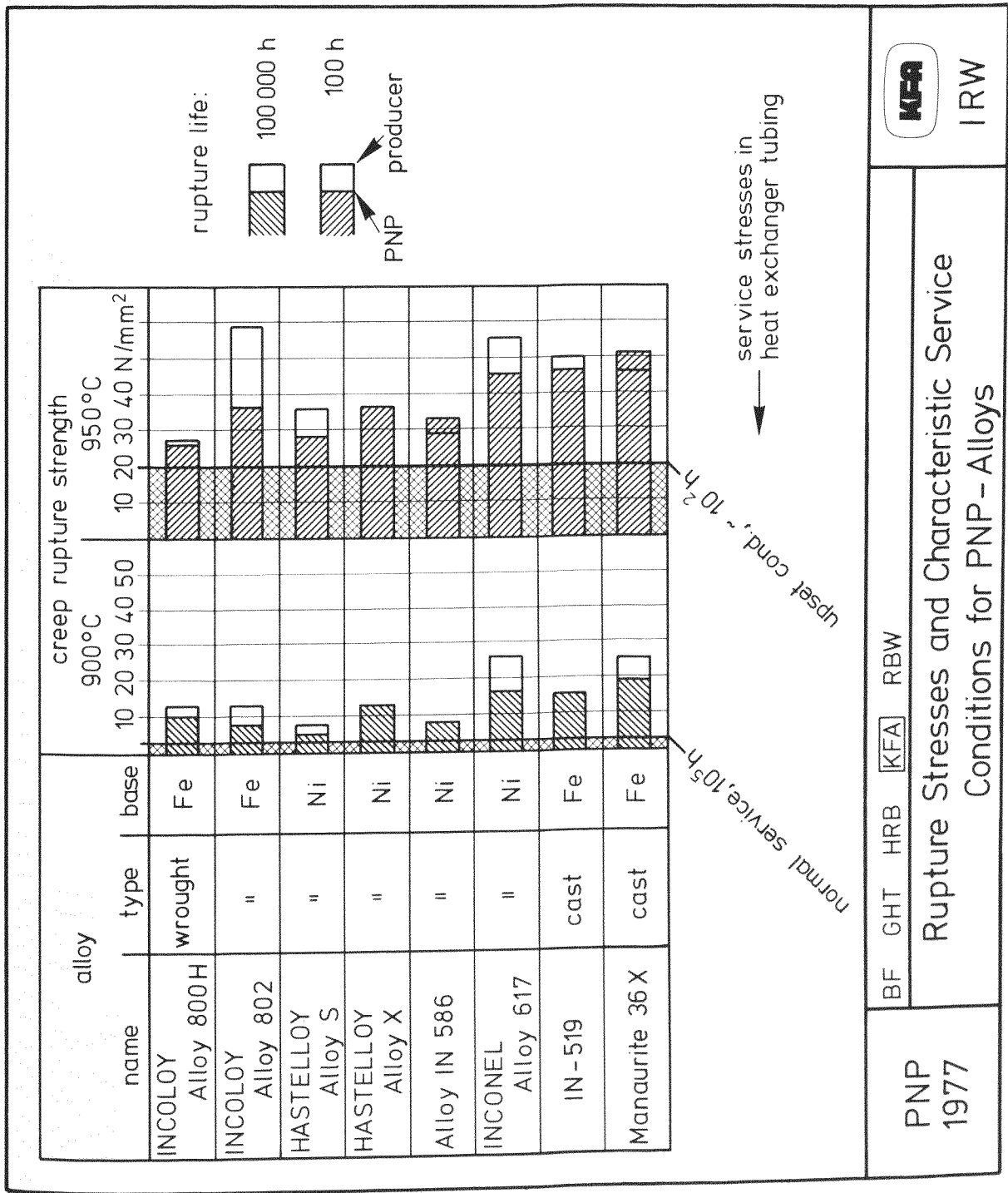


Bild 7

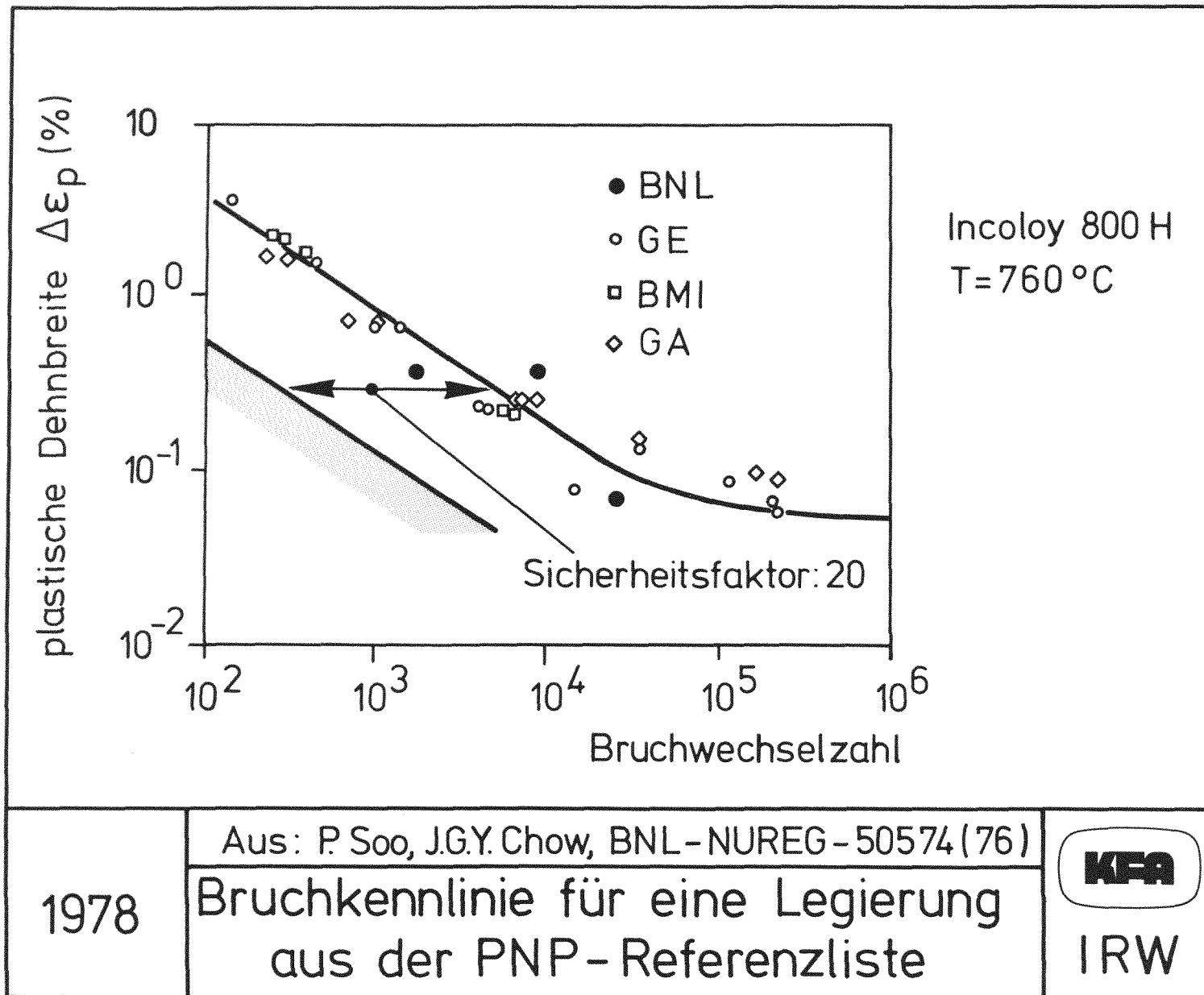


Bild 8

EINFLUß VON OXIDSCHICHTEN AUF DIE AUFGKÖHLUNG VON LEGIERUNG IN HTR-HELIUM

H.G.A. Bates⁺, L.W. Graham⁺, D.F. Lupton⁺⁺, U. Schmidt⁺⁺

⁺HTMP High Temperature Materials Programme, Wimborne, England

⁺⁺Institut für Reaktorwerkstoff, Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Für die wichtigsten Hochtemperaturkomponenten des Primärkreises einer nuklearen Prozeßwärmanlage ist außerhalb des Cores der Einsatz von Metallen vorgesehen 1). Es wurde festgestellt, daß durch die Verunreinigungen des Kühlmittels Helium bei bestimmten Hochtemperaturlegierungen bei der geplanten Einsatztemperatur von 950°C eine deutliche Aufkohlung des Materials erfolgte (2-4). Eine solche Aufkohlung sollte jedoch vermieden werden, da hierdurch die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe eine Veränderung erfahren können, insbesondere ist eine Versprödung des Materials zu erwarten.

Hier soll über Ergebnisse von Korrosionsuntersuchungen an kommerziellen Hochtemperaturlegierungen berichtet und an Hand einiger Beispiele zum einen für starke zum anderen für sehr geringe Aufkohlung ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Aufkohlung und der gebildeten Oxidschicht aufgezeigt werden. Die Ergebnisse sollen Hinweise dafür liefern, bei welchen Legierungszusammensetzungen sich eine Aufkohlung der Werkstoffe reduzieren läßt.

Verschiedene kommerzielle Hochtemperaturlegierungen auf Eisen- und Nickelbasis wurden bei Temperaturen zwischen 850 und 1000°C bis zu 5.000 h in simulierter HTR-Helium-Atmosphäre korrodiert. Die Gaszusammensetzungen der verschiedenen Prüffelder, in denen die Korrosionsproben ausgelagert wurden, sind in Bild 1 zusammengestellt. Es handelt sich hierbei um die Hauptverunreinigungen Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Wasserdampf und Methan im /ubar Bereich, wie sie im Primärkreislauf eines Hochtemperaturreaktors erwartet werden. Die Verunreinigungskonzentrationen, die in den Prüffeldern des Central Institute of Industrial Research in Oslo eingestellt sind, ähneln sehr stark den für das PNP-Projekt erwartenden Verunreinigungen, während die im Prüffeld ZEMAK I der KFA anfängliche eingestellte Helium-Atmosphäre die Anlaufphase eines Reaktors simulieren sollte, das heißt höhere Verunreinigungskonzentrationen insbesondere von Kohlenmonoxid und Wasser enthielt. Ein Vergleich der Korrosionsproben, die in beiden Atmosphären ausgelagert worden waren, zeigte jedoch in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen 5) im wesentlichen ähnliche Ergebnisse.

Die beobachteten Korrosionserscheinungen sind im 2. Bild zu erkennen. Man findet an der Probenoberfläche Oxide und manchmal auch Karbide. Unterhalb dieser Oberflächenschicht innere Oxydation und einen Bereich, der frei von Karbidausscheidungen ist. Im Probeninneren beobachtet man Aufkohlung in Form von Karbidausscheidungen, die sich sowohl an den Korngrenzen als auch im Korninneren gebildet haben. Die Tiefe der Aufkohlung reicht hier bis etwa 0,3 mm; darunter erkennt man den unveränderten Werkstoff.

Diese Effekte variieren nun sehr stark, einmal als Funktion der Temperatur, zum anderen als Funktion der Legierungszusammensetzung. So wurde je nach Struktur und Zusammensetzung der Oberflächenoxidschichten entweder starke oder - insbesondere bei Legierungen mit einer Mindestmenge an bestimmten Zusatzlegierungselementen - nur geringe Aufkohlung beobachtet.

Im folgenden sollen die Korrosionserscheinungen für verschiedene Legierungstypen bei einer konstanten Auslagerungstemperatur von 900°C erläutert werden.

Die Gefügaufnahmen von Bild 3 zeigen zwei Beispiele für stark aufgekohlte Legierungen. Es handelt sich hierbei um die Nickelbasislegierungen Hastelloy S und Inconel 617. Im oberen Teil von Bild 3 ist anhand der Karbidausscheidungen die Tiefe und Stärke der Aufkohlung erkennbar. Verstärkte Karbidbildung tritt in einem Bereich von mehr als 1 mm unterhalb der Oberfläche auf; eine Mikro-kohlenstoffanalyse der stark aufgekohnten Bereiche ergab bei Hastelloy S einen Anstieg von 0,008% im Ausgangszustand auf Werte von 0,35%. Bei Inconel 617 erhöhte sich der Kohlenstoffgehalt von 0,07% auf 0,39% in den stark aufgekohnten Bereichen. Im unteren Teil von Bild 3 sind in stärkerer Vergrößerung die zugehörigen Oberflächenschichten dargestellt. Bei Hastelloy S findet man eine fragmentarisch ausgebildete Oxidschicht unter Beteiligung der Elemente Mn und Al. In dieser Schicht eingelagert befinden sich Karbide. Offensichtlich ist der Anteil der Zusatzlegierungselemente, die in HTR-Helium-Atmosphäre Oxide bilden können, in dieser Legierung so gering, daß keine geschlossene Oxidschicht entsteht, die ein Eindiffundieren von Kohlenstoff in die Matrix verhindern könnte. Bei Inconel 617 erkennt man eine 10 µm dicke komplexe Oberflächenschicht sowie starke innere Oxydation. Mikrosondenuntersuchungen haben ergeben, daß es sich bei den gebildeten Oxiden hauptsächlich um Al-Oxide handelt. Die Oberflächenoxidschicht ist darüberhinaus noch mit Cr- und Ti-Karbiden durchsetzt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß bei dieser Legierung, die 12% Kobalt enthält,

keine Kobaltanreicherungen, die über die Matrixzusammensetzung reichten, in der Oberflächenschicht gefunden wurden. Das Beispiel zeigt, daß auch ein Vorhandensein einer Oxidschicht nicht unbedingt eine Aufkohlung unterbinden kann, speziell dann nicht, wenn diese Schicht eine sehr komplexe Struktur hat und wie bei dieser Knetlegierung aus Al-Oxiden besteht.

Die Ausbildung der karbidfreien Zone unterhalb der Oberfläche läßt sich durch eine Verarmung von Cr, Mo und Ti in dieser Schicht, hervorgerufen durch die Diffusion dieser Elemente an die Oberfläche, wo sie Karbide gebildet haben, erklären.

In Bild 4 sind Beispiele für Legierungen, die dünne, kompakte Oxidschichten bilden, welche eine Barriere für die Kohlenstoffdiffusion darstellen, zusammengestellt. Es sind dies die austenitischen Stähle, Incoloy DS und DIN 1.4981, die ebenfalls bei 900°C in einer simulierten HTR-Helium Atmosphäre ausgelagert wurden. Die oberen Teilbilder zeigen bei Incoloy DS und DIN 1.4981 in Übereinstimmung mit der Kohlenstoffanalyse praktisch keine Aufkohlung. Betrachtet man die zugehörigen Oxidschichten, so kann man erkennen, daß sich bei beiden Werkstoffen dünne, geschlossene Oxidschichten gebildet haben, auf denen sich noch Cr-Karbide befinden. Bei Incoloy DS mit 2,3% Si besteht die schützende Oxidschicht aus Si-Oxid. DIN 1.4981 ist ein mit Nb stabilisierter Stahl, der noch einen rel. hohen Si-Anteil von 0,7% enthält. Hier besteht die Schutzschicht aus Nb- und Si-Oxiden.

Ein letztes Beispiel soll die Temperaturabhängigkeit der Aufkohlung bedingt durch die Ausbildung verschiedener Oxidschichten als Funktion der Temperatur verdeutlichen.

Bild 5 zeigt diese Temperaturabhängigkeit an einem austenitischen Stahl 12R72, der als wesentliche Zusatzlegierungselemente 1,8% Mn und 0,5% Ti enthält. Bei diesem Stahl erkennt man nach 1.000-stündiger Auslagerung in HTR-Helium bei 800°C eine deutliche Vermehrung der Karbide, wobei der Kohlenstoffgehalt sich gegenüber der Ausgangskonzentration verdoppelt hat. Wird der gleiche Werkstoff bei 850, 900, 950 oder 1000°C ausgelagert, zeigt er nur eine äußerst geringe Neigung zur Aufkohlung.

Betrachtet man die zugehörigen Oxidschichten, so sieht man, daß sich im Falle der Auslagerung bei 800°C, wo deutliche Aufkohlung beobachtet wurde, eine bei- nahe 10 µm dicke Oxidschicht unter Beteiligung der Elemente Cr, Mn und Ti gebildet hat.

Bei höheren Temperaturen, z.B. bei 950°C, wenn praktisch keine Aufkohlung auftritt, besteht die Oberflächenschicht aus einer sehr viel dünneren, ca. 2 µm-dicken, Oxidschicht mit einigen eingelagerten und oben aufliegenden Cr-Karbidkristallen. Diese kohlenstoffundurchlässige Schicht besteht nur aus einem komplexen Ti-Mn-Mischoxid, ohne erkennbare Beteiligung von Cr.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen dieser Oxidschichten (Bild 6) lassen bei der dickeren, Cr-reichen Oxidschicht, die sich bei 800°C gebildet hat und die für Kohlenstoff durchlässig ist, die kolumnare Struktur der Oxidkristalle erkennen. Dagegen ist die Struktur der bei höheren Temperaturen entstandenen Cr-armen Oxidschicht, die einen Schutz gegen Aufkohlung darstellt, sehr viel kompakter bei netzförmiger Anordnung der Oxide.

Eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von Cr-Oxidschichten ist aufgrund thermodynamischer Berechnungen möglich 5): Bei Temperaturen oberhalb 850°C ist für die hier beschriebene Legierung in HTR-Helium-Atmosphäre die freie Enthalpie für die Bildung von Cr-Karbiden niedriger als für die Bildung von Cr-Oxiden, so daß Chrom bevorzugt Karbide bildet und nicht mehr oxydiert wird.

Dies waren einige Beispiele, die gezeigt haben, daß bei Auslagerung in HTR-Helium in dem für den Prozeßwärmereaktor geplanten Temperaturbereich, einige der untersuchten kommerziellen Werkstoffe deutlich aufkohlten, bei anderen Werkstoffen sich jedoch Oxidschichten bildeten, die ein Eindiffundieren von Kohlenstoff in die Metallmatrix verhinderten.

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind in Bild 7 dahingehend zusammengefaßt, welche Erscheinungen beobachtet werden und welche Bedingungen erforderlich sind, um Oxidschichten zu erhalten, die einen Schutz gegen Aufkohlung in HTR-Helium darstellen:

1. Die in simuliertem HTR-Helium beobachteten Korrosionseffekte zeigen, daß die Basiselemente Nickel, Eisen und Kobalt nicht oxydieren, während die Oxydation von Chrom mit steigender Temperatur abnimmt. Oxide der Zusatzlegierungselemente Aluminium, Titan, Niob, Mangan und Silizium können bei jeder Temperatur gebildet werden und u.U. eine Schutzschicht gegen die Aufnahme von Kohlenstoff aus der Gasphase bilden. Auf die Thermodynamik dieser Erscheinungen soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.
2. Ist der Gehalt an Zusatzlegierungselementen niedrig, so bilden sich nur fragmentarische Oxidschichten aus, die ein Eindiffundieren des Kohlenstoffs in die Matrix nicht verhindern können. Zur Bildung von Schutzschichten sollte der Ge-

halt der Zusatzlegierungselemente daher ausreichend hoch sein.

3. Eine Ausnahme hiervon bildet das Zusatzlegierungselement Aluminium. Hier hat sich gezeigt, daß ein hoher Al-Anteil sehr starke innere Oxydation und komplexe für Kohlenstoff durchlässige Oberflächenoxidschichten bildet. Der Gehalt an Aluminium sollte daher möglichst niedrig sein. (Eine Ausnahme hiervon bilden die gegossenen γ' -aushärtenden Nickelbasislegierungen wie z.B. IN-100 3).)
4. Einen Schutz gegen Aufkohlung bieten Oxidschichten, die auf den Elementen Titan, Niob, Mangan und Silizium basieren.
5. Oxidschichten, die relativ viel Chrom enthalten, sind in den meisten Fällen wie auch schon in anderen Arbeiten gezeigt wurde 4) für Kohlenstoff durchlässig und sollten daher vermieden werden.

Die Güte einer Oxidschicht hinsichtlich Verminderung der Aufkohlung hängt jedoch nicht nur vom Vorhandensein bestimmter Legierungselemente ab, sondern wird auch durch die Struktur dieser Schicht bestimmt.

Literatur:

1. H. Schuster; Reaktortagung des DATF, Hannover (1978)
Tagungsbericht S. 777
2. H.G.A. Bates, L.W. Graham, D.F. Lupton; HTMP-Report
No. 8 (1977)
3. S.N. Rosenwasser, W.R. Johnson; GA-Report
GA-A 14.407 (1977)
4. O. Demel, H.G.A. Bates; Reaktortagung des DATF,
Hannover (1978) Tagungsbericht S. 781
5. J.-P. Pfeifer; KFA-Interner Bericht, IRW-IB 23/77 (1977)

Atmosphäre	Verunreinigungen in µbar			
	H ₂	CO	H ₂ O	CH ₄
CIIR-Oslo Phase 4	500	40	1,5	50
ZEMAK I-KFA Anlaufphase	2400	2400	800	80
PNP geplant	500	15	1,5	20


	Helium-Gaszusammensetzung der verschiedenen Prüffelder	

Bild 1

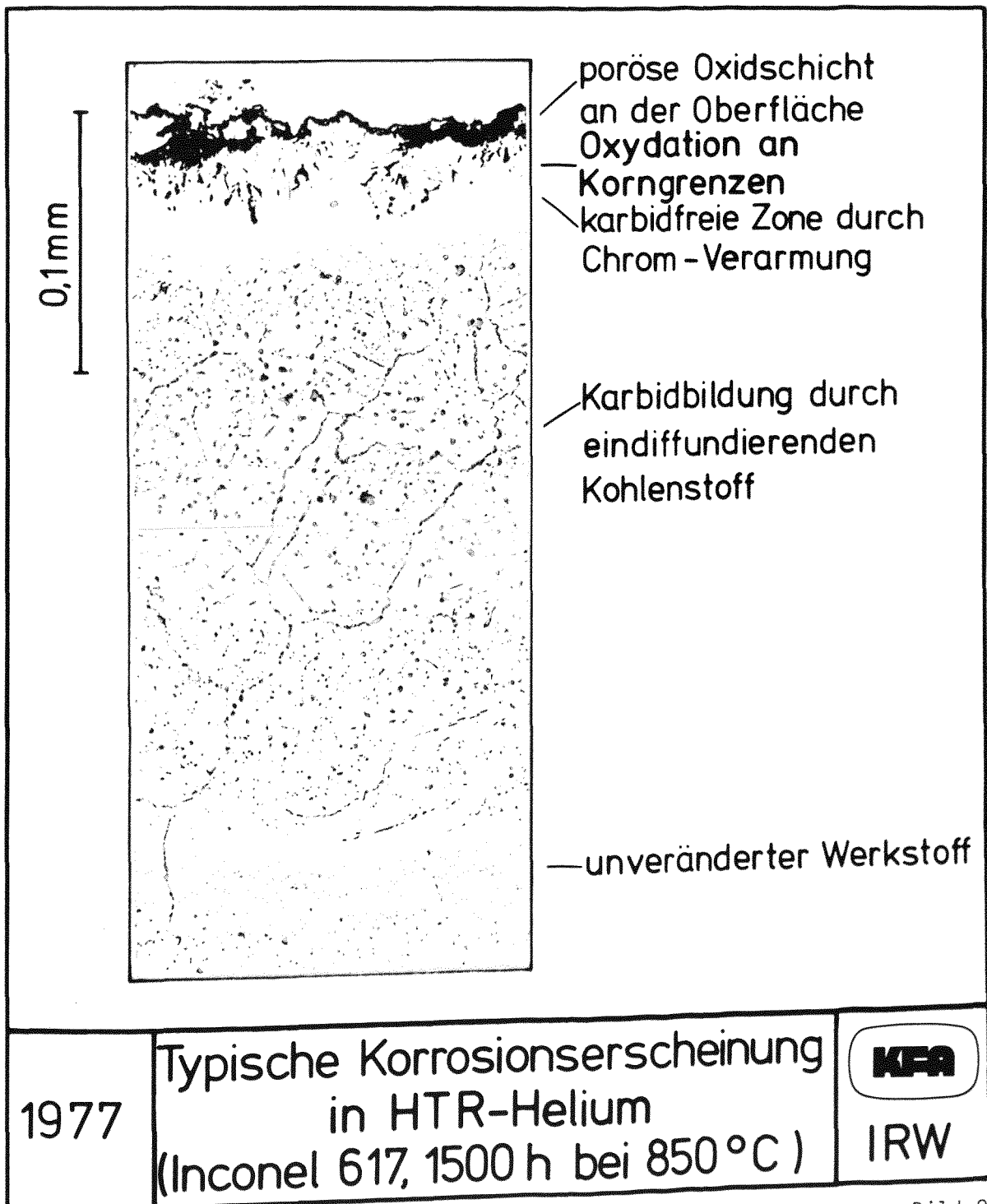


Bild 2

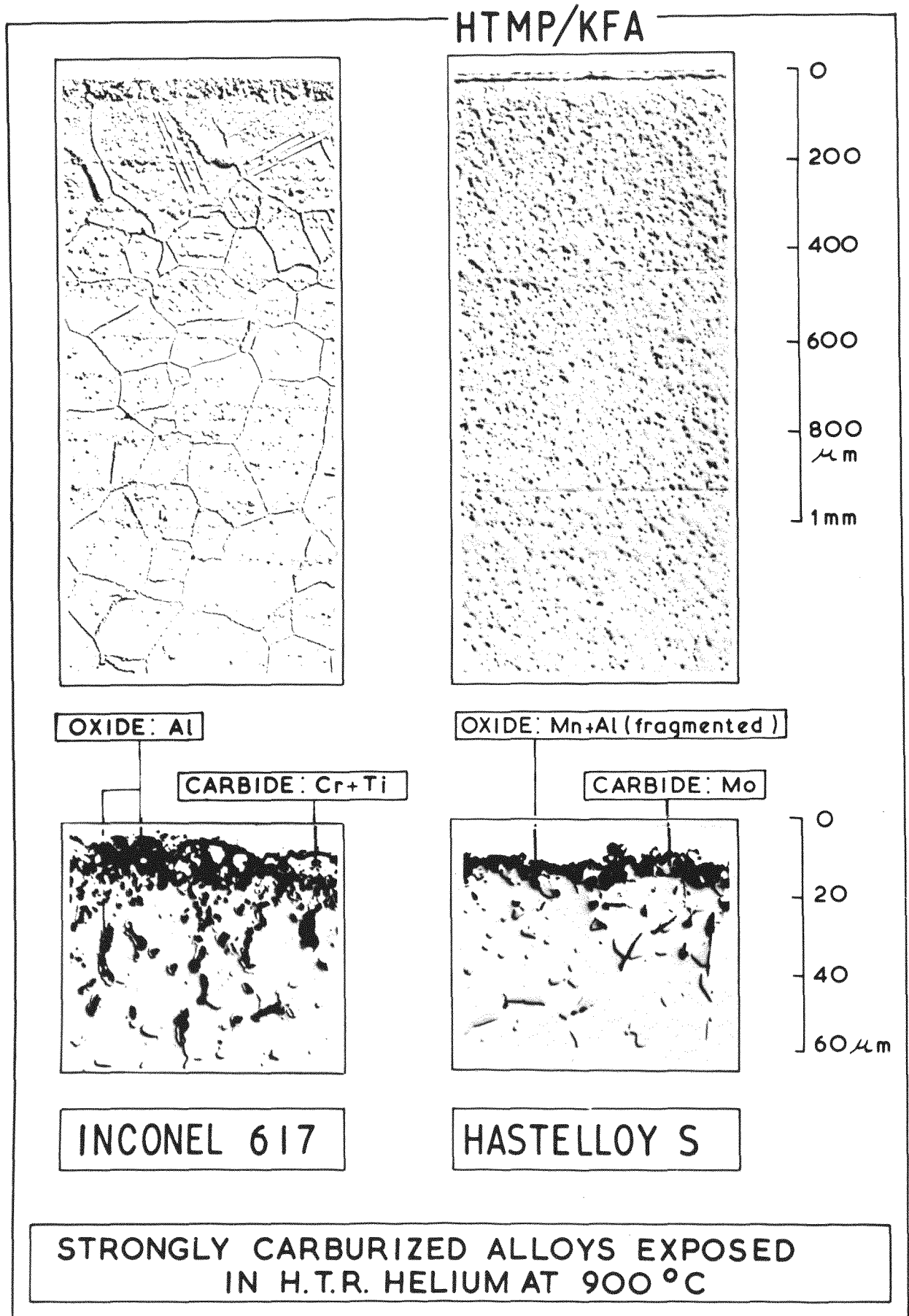
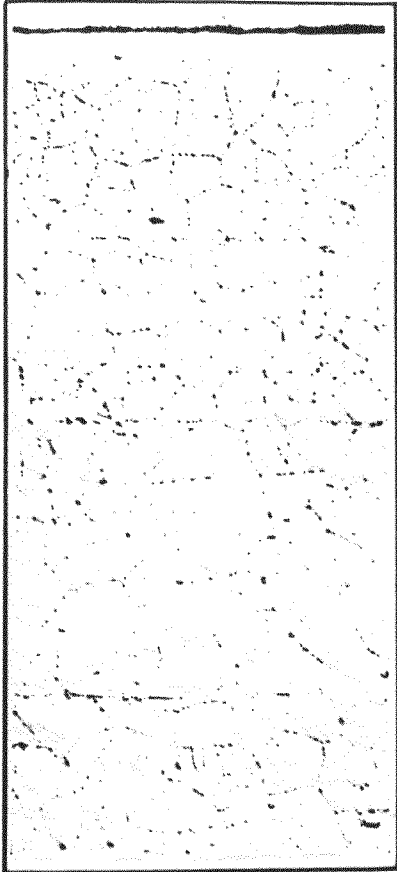


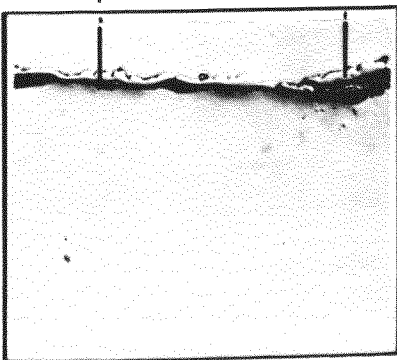
Bild 3

HTMP/KFA

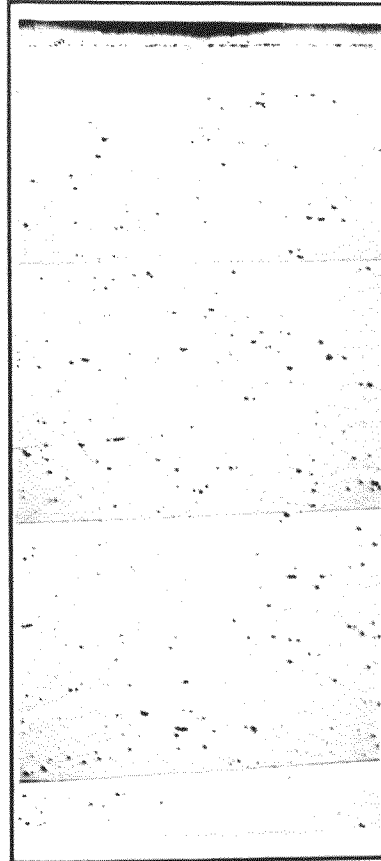


OXIDE: Si

CARBIDE: Cr

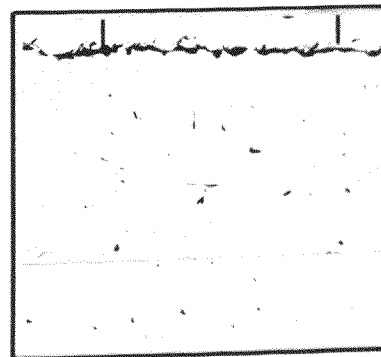


INCOLOY DS



OXIDE: Si+Nb

CARBIDE: Cr



DIN 1.4981

0
200
400
600
800
1 mm

0
20
40
60 μ m

LITTLE OR NO CARBURIZATION IN ALLOYS
EXPOSED IN H.T.R. HELIUM AT 900°C

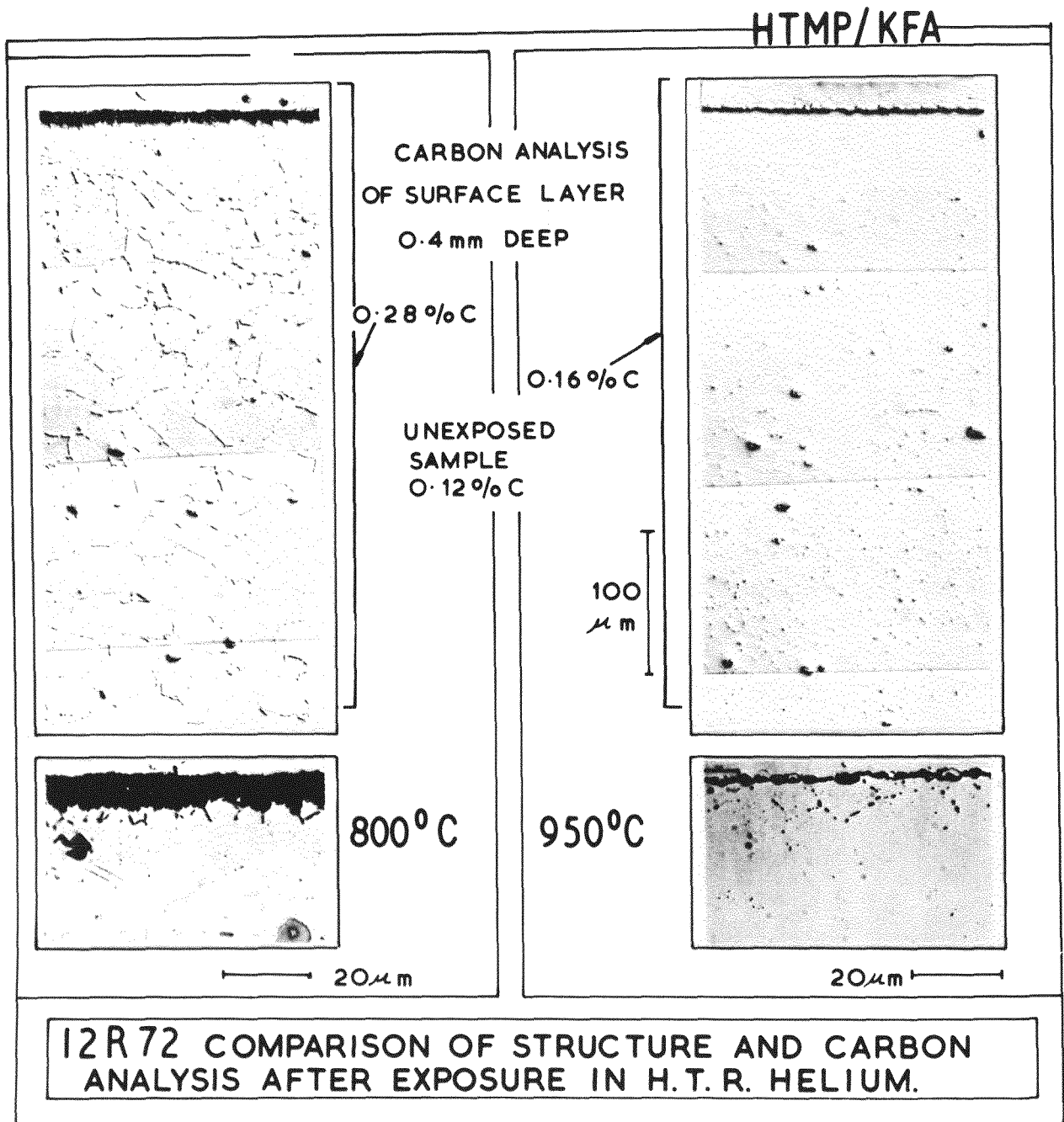


Bild 5

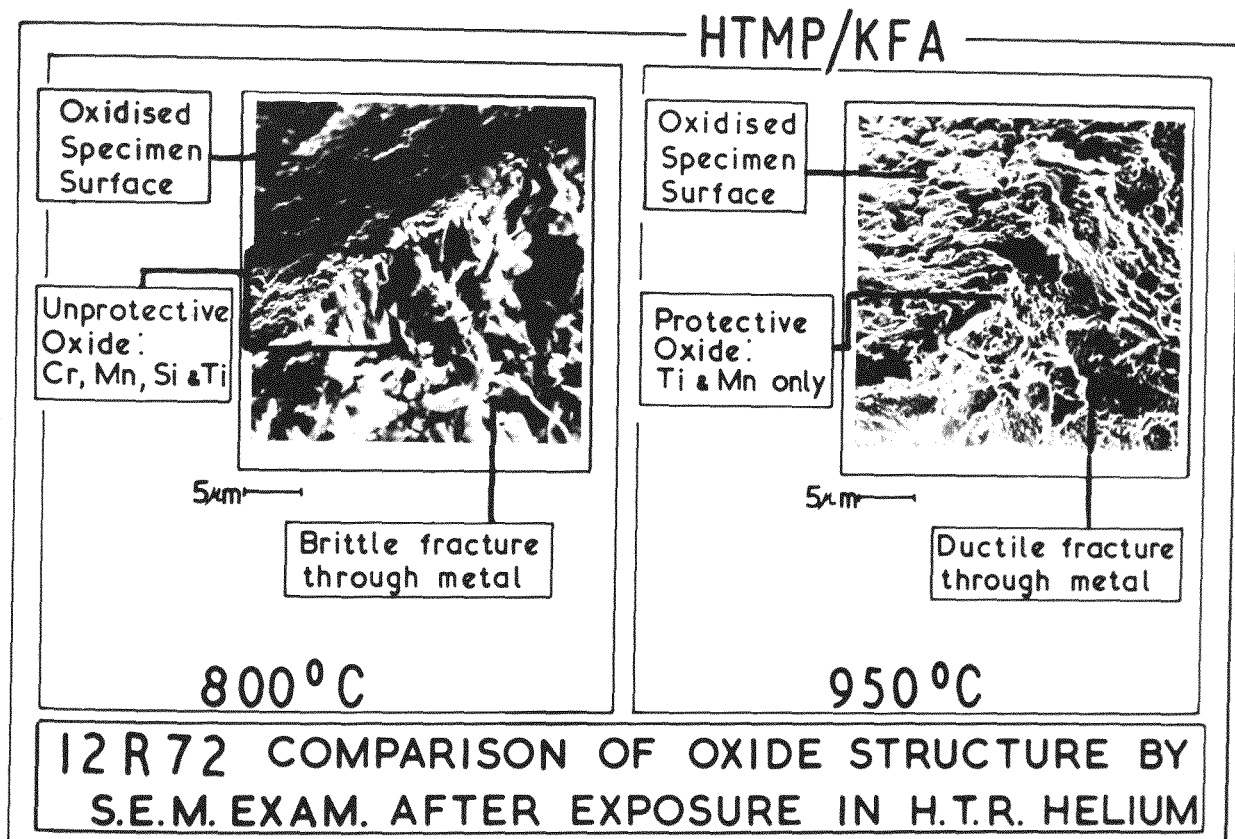


Bild 6

1. Keine Oxydation von Ni, Fe, Co
Oxydation von Cr temperaturabhängig
Oxydation von Al, Ti, Nb, Mn, Si
2. Gehalt an Zusatzlegierungselementen muß ausreichend hoch sein
3. Al-Gehalt sollte niedrig sein
4. Oxidschichten, basierend auf Ti, Nb, Mn, Si, bieten Schutz gegen Aufkohlung
5. Poröse Cr-haltige Oxidschichten sollten vermieden werden

	Bedingungen für Oxidschichten in HTR-Helium, die einen Schutz gegen Aufkohlung darstellen	
---	--	--

Bild 7

KRIECHUNTERSUCHUNGEN FÜR DEN QUALIFIKATIONSNACHWEIS VON
HTR-LEGIERUNGEN

G. Hachenberg, P. J. Ennis, P. L. Rittenhouse

Institut für Reaktorwerkstoffe

Kernforschungsanlage Jülich GmbH

1. Einleitung

Für das PNP-Projekt sind wärmeauskoppelnde, metallische Primärkreis­komponenten außerhalb des Cores notwendig, die bei den vorgesehenen Betriebstemperaturen von 850 ° - 950 °C unter Kriechbelastung stehen /1/.

Bei der Auslegung und Begutachtung von metallischen Komponenten für nukleare Anlagen, die im Kriechbereich betrieben werden sollen, orientiert man sich in der BRD neben den Auslegungsvorschriften für konventionelle überwachungsbedürftige Anlagen, an dem amerikanischen Hochtemperaturregelwerk ASME Code Case 1592. Hierin sind 4 Materialien bis maximal 815 °C für die Auslegung von metallischen Komponenten der höchsten Sicherheitskategorie zugelassen oder qualifiziert, von denen nur die Legierung INCOLOY 800 H auf der PNP-Referenzliste steht. Um nun andere, nicht in diesem Regelwerk vorhandene Legierungen für die Verwendbarkeit beim Bau von metallischen Primärkreis­komponenten, z. B. für das PNP-Projekt zu qualifizieren, ist die Ermittlung einer Vielzahl von Daten der verschiedenen mechanischen Eigenschaften notwendig.

2. Art und Umfang der benötigten Kriechergebnisse

Im ASME Code Case 1592 wird für Komponenten, die im Kriechbereich betrieben werden sollen, die Einhaltung eines höchstzulässigen Designwertes S_t vorgeschrieben, der die Bauteile gegen lastabhängige Versagensarten schützen soll.

Dieser Auslegungsgrenzwert S_t wird durch den kleinsten der folgenden Kennwerte, die aus Kriechversuchen gewonnen werden müssen, festgelegt: (Bild 1) /2/

1. 2/3 der Mindestzeitstandfestigkeit
2. 80 % des Mindestwertes der Spannung, die den Beginn des Tertiärkriechens auslöst
3. 100 % des Mindestwertes der 1 % Zeitdehngrenze für die Gesamtdehnung

Die Einhaltung der Mindestwerte bedeutet hierbei, daß 95 % aller gemessenen Werte über diesem Mindest- oder Minimalwert liegen müssen. Für viele Legierungen gilt, daß man die Mindestwerte etwa 20 % tiefer als die Durchschnittswerte ansetzen muß.

Die Laufzeit der notwendigen Kriechuntersuchungen hängt stark von der geplanten Lebensdauer der Komponenten ab. Nach einem ISO-Norm-Vorschlag für die Ermittlung der Zeitstandfestigkeiten von Stählen für Druckkessel wird empfohlen, die Kriechresultate nicht über einen Faktor 3 hinaus zu extrapolieren /3/.

Für das Projekt PNP sind zunächst Kriechuntersuchungen an insgesamt 8 Hochtemperaturlegierungen geplant. Bild 2 zeigt die 8 Legierungen der sog. PNP-Referenzliste, die aus dem kommerziellen Materialangebot ausgewählt wurden. Die Legierungen wurden hauptsächlich für den Gasturbinenbau und Komponenten von Petrochemieanlagen entwickelt. Es handelt sich um die 4 Ni-Basis-Knetlegierungen vom Typ HASTELLOY S, HASTELLOY X, IN-586, und INCONEL 617. Zwei Eisenbasis-knetlegierungen INCOLOY 802 und 800 H, und die 2 Eisenbasis-Schleudergußlegierungen vom Typ IN-519 und Manaurite 36 X.

Die 6 Knetlegierungen sind mögliche Kandidaten für die Heißgasleitungs- und Zwischenwärmetauscherkomponenten. Die 4 Eisenbasislegierungen sollen auf ihre Verwendbarkeit als Reformerrohrmaterialien untersucht werden.

In Klammern ist der geplante Temperaturbereich angegeben, der durch die Kriechuntersuchungen abgedeckt werden soll. Es sind für jedes Material mindestens 4 Versuchstemperaturen jeweils in 50 °C-Stufen, angefangen bei 800 °C bis max. 1000 °C geplant. Von jeder Legierung werden 3 Chargen, möglichst von 3 verschiedenen Herstellern getestet werden.

Die Versuchsspannungen werden so gewählt, daß nach ca. 1000, 3000, 10.000, 30.000 und 100.000 h ein Bruch der Proben erwartet werden kann. Jeder Versuch soll doppelt belegt werden.

Daraus ergibt sich eine erforderliche Prüfkapazität von ca. 15×10^6 h. Da der vorgesehene Terminplan für das Projekt PNP vorschreibt, daß bis 1982 alle 30.000 h Werte vorliegen müssen, wären etwa 500 Einzelprobenkriechmaschinen erforderlich, dieses umfangreiche Kriechuntersuchungsprogramm durchzuführen.

Das Besondere der im Rahmen des Projektes PNP, und damit auch der in der KFA geplanten Kriechuntersuchungen ist es nun, daß die Versuche zum größten Teil in simulierten Betriebsatmosphären HTR-Helium und Prozeßgas durchgeführt werden sollen. Denn es hat sich gezeigt, daß die Verunreinigungen im Reaktorkühlmittel Helium mangels einer schützenden Oxydschicht zu Aufkohlungerscheinungen führen können. Hierdurch kommt es, je nach Legierung unterschiedlich, zu Gefügeveränderungen, wodurch langfristig eine Veränderung der Festigkeits- und Verformungseigenschaften der Metalle möglich ist.

Der notwendige technische und finanzielle Aufwand, das hier beschriebene Untersuchungsprogramm in Einzelprobenöfen unter simulierten Betriebsatmosphären durchzuführen, ist zu hoch, um im Rahmen der zur Verfügung stehenden Mittel, realisiert werden zu können.

Man hat sich daher in der KFA zum Einsatz von Mehrprobenkriechmaschinen eines Typs entschieden, wie er bereits während des Dragon-Projektes mit großem Erfolg für Kriechuntersuchungen in simuliertem HTR-Helium verwendet wurde /4/.

Das IRW erstellt, bzw. betreibt für die Zeitstanduntersuchungen in simuliertem HTR-Helium 3 Prüffelder mit insgesamt 30 Einzelproben- und 24 Mehrprobenmaschinen. Ferner wird in der KFA ein Prüffeld mit 4 MPM errichtet, die unter simuliertem Prozeßgas betrieben werden sollen.

3. Testtechnik bei EPM und MPM

Den prinzipiellen Unterschied in der Prüftechnik zwischen EPM und MPM möchte ich mit Hilfe des Bildes 3 erklären. Bei EPM kann die Gesamtdehnung einer Probe kontinuierlich bei Prüftemperatur abgelesen werden. Bei den MPM wird eine Reihe von Proben zu einer Kette zusammengefügt, und eine gemeinsame Belastung wirkt auf alle Proben dieser Kette. In einem Ofen sind bei den in der KFA verwendeten MPM insgesamt 6 Ketten untergebracht. Jeder Ofen kann abhängig von der Länge der Kriechproben 40 bis 90 Proben aufnehmen. Es ist mit einer solchen Anordnung natürlich nicht mehr möglich, die Dehnung jeder einzelnen Probe kontinuierlich zu messen. Für die Dehnungsmessung müssen die Ketten der MPM nach bestimmten Zeitintervallen ausgebaut, und die plastische Dehnung jeder einzelnen Probe bei Raumtemperatur im unbelasteten Zustand gemessen werden. Vergleichende Untersuchungen an Kriechergeb-

nissen, die mit Hilfe von EPM und MPM an den gleichen Materialien gemessen wurden, findet man in einer internationalen Studie an der Kriechlaboratorien aus 9 verschiedenen Ländern beteiligt waren. Die ermittelten Kriechergebnisse wurden von der British-Steel-Corporation ausgewertet und zusammengestellt /5/.

Hiernach ist die beobachtete Streuung der Zeitstandergebnisse bei den MPM etwa doppelt so hoch wie bei den EPM. Da jedoch in den MPM des KFA-Typs bis zu 90 Proben eingesetzt werden können, wird trotz höherer Streuung, die statistisch abgesicherte Bestimmung des Mittelwertes der Zeitstandeigenschaften unter simulierten Betriebsatmosphären mit MPM wesentlich billiger als mit EPM.

Die bisherigen Untersuchungen mit MPM haben gezeigt, daß die erreichbare Genauigkeit, je nach Material, die Ermittlung von Dehnungen größer 0,1 bis 0,2 % ermöglicht. Die mit Hilfe der MPM-Testmethode ermittelten Kriechdaten erlauben daher mit ausreichender Genauigkeit die Bestimmung der bereits beschriebenen, für die Auslegung benötigten Kriechparameter.

4. Bisherige Ergebnisse

Bild 4 soll veranschaulichen, wieviel Probenstunden an Kriechversuchen insgesamt bisher von der KFA oder im Auftrage der KFA bei HTMP und der MPA-Darmstadt an den 8 PNP-Legierungen in Luft oder Helium bereits durchgeführt wurden. In dem Bild ist dargestellt, wie hoch der minimale Gesamtprüfumfang nach dem bereits erwähnten ISO-Norm-Vorschlag für Druckbehälterstähle bei 3 bzw. 4 Prüftemperaturen ist. Von den bei 3 Prüftemperaturen erforderlichen 10^6 Probenstunden hat z. B. die Legierung HASTELLOY X insgesamt bereits über 300.000 h in simuliertem HTR-Helium erreicht.

In Bild 5 sind die bisher gemessenen Zeitstandergebnisse im Vergleich zu den Herstellerangaben an 3 ausgewählten PNP-Legierungen bei den verschiedenen Prüftemperaturen dargestellt. Die Vergleiche sind in Form relativer Spannungswerte bei den verschiedenen Versuchstemperaturen durchgeführt worden. Die relativen Zeitstandfestigkeiten werden ermittelt, indem man für jeden Versuchspunkt die im Versuch verwendete Spannung, die den Bruch der Probe hervorgerufen hat, durch die Spannung teilt, die laut Herstellerangaben den Bruch der Probe für die erzielte Versuchszeit bewirkt. Es ist zwischen Luft- und Heliumversuchen unterschieden. Die Luftversuche sind durch offene Kreise, die Heliumversuche durch ausgefüllte Kreise dargestellt. Die Zahlen an den eingezeichneten Streubändern bedeuten, daß hier ein Mittelwert aus z. B. (26) Messungen bei 900 °C für IN-519 vorliegt.

Bild 5 zeigt sehr deutlich, daß z. B. für die Legierung IN-586 bei allen Versuchstemperaturen, sowohl in Luft als auch in simuliertem HTR-Helium etwas bessere Versuchsergebnisse erzielt wurden, als nach den Herstellerangaben erwartet werden konnte. Es wurden insgesamt 4 Chargen bis max. 5000 h untersucht.

Genau das Gegenteil zeigt sich bei der Legierung INCOLOY 802. Alle untersuchten 4 Chargen sind bei jeder Prüftemperatur schwächer als vom Hersteller angegeben. Dieser Unterschied scheint mit höher werdenden Temperaturen zuzunehmen. So kann man z. B. bei 900 °C nur noch mit ca. 60 % der vom Hersteller angegebenen Zeitstandfestigkeit rechnen. Die bisher durchgeführten Ergebnisse lassen keinen erkennbaren Einfluß des simulierten HTR-Heliums auf die Zeitstandfestigkeit erkennen.

Für die 3. dargestellte Legierung IN-519 liegen eigene Zeitstandergebnisse, d. h. Bruchdaten bisher nur in Luft vor. Man erkennt, daß diese Legierung in etwa die Zeitstandergebnisse erzielt, die von den Herstellern angegeben werden.

5. Zusammenfassung

Mit den bereits vorhandenen bzw. im Bau befindlichen Kriechuntersuchungseinrichtungen unter simulierten Betriebsatmosphären ist es möglich, alle benötigten Kriechdaten für eine Qualifikation der vorgesehenen Materialien und die erste Auslegung von PNP-Komponenten in der relevanten Betriebsatmosphäre zu liefern.

Die bisherigen Resultate zeigen, daß es HT-Legierungen gibt, deren Zeitstandverhalten von den Herstellern zu optimistisch beurteilt wird. Andere Legierungen zeigen jedoch die erwarteten oder bessere Zeitstandergebnisse.

Die bisherigen relativ wenigen Ergebnisse in simuliertem HTR-Helium lassen noch keine klare Aussage über den Einfluß dieser Betriebsatmosphäre auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten zu.

Literatur

- /1/ H. Schuster
- /2/ ASME Code Case 1592
- /3/ ISO (TC17/WCer 10, 61)
- /4/ F. Wade, C. Eastes: Dragon Project Report No. 930, 1975
- /5/ British Steel Corporation, Research Report Prod /A/ 7891 /- / 76/B

S_t wird bestimmt durch kleinsten Wert von:

1. $2/3$ der Mindestzeitstandfestigkeit
2. 80 % des Mindestwertes der Spannung, die Beginn des Tertiärkriechens auslöst
3. 100 % des Mindestwertes der 1 % Zeitdehngrenze für die Gesamtdehnung

KFA

**Bestimmung des Designwertes S_t
nach ASME Code Case 1592**

Bild 1

Legierungstyp	Legierungsart	Hauptlegierungselemente						
		Ni	Cr	Fe	Mo	andere		
HASTELLOY alloy S	Knetlegierung	R	15	–	15	–	Ni-Basis	Heißgasleitung, ZWT Komponenten (850–1000 °C)
HASTELLOY alloy X	Knetlegierung	R	22	18	9	W, Co		
Alloy IN-586	Knetlegierung	R	25	–	10	–		
INCONEL Alloy 617	Knetlegierung	R	22	–	9	Co, Al		
INCOLOY alloy 802	Knetlegierung	32	21	R	–	Ti, Al	Fe-Basis	Reformerrohre (800–950 °C)
INCOLOY alloy 800 H	Knetlegierung	32	21	R	–	Ti, Al		
Alloy IN-519	Gußlegierung	24	24	R	–	Nb		
Manaurite 36 X	Gußlegierung	32	25	R	–	Nb		

KFA

Hochtemperaturlegierungen
für HTR-Primärkreislaufkomponenten

Bild 2

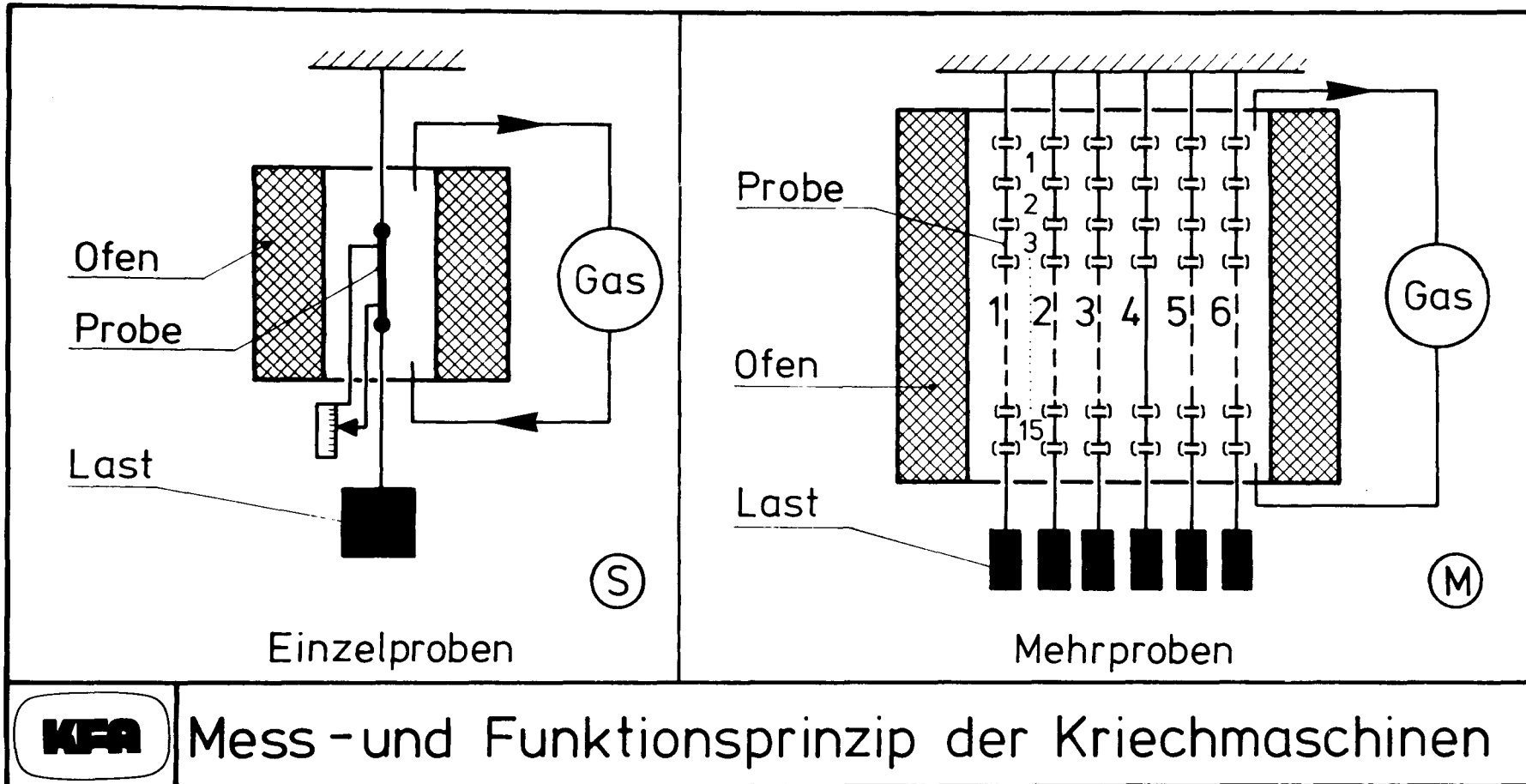
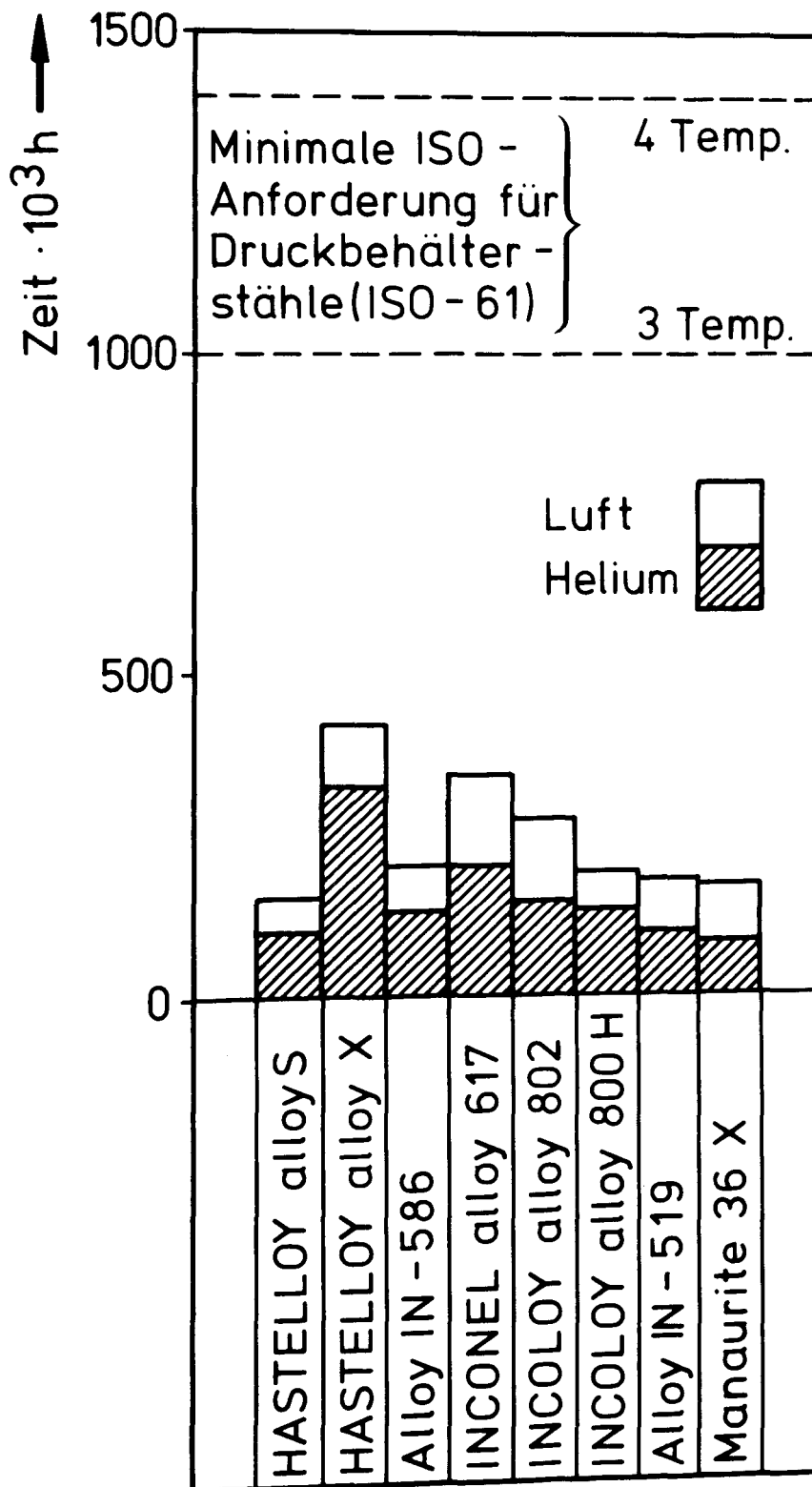
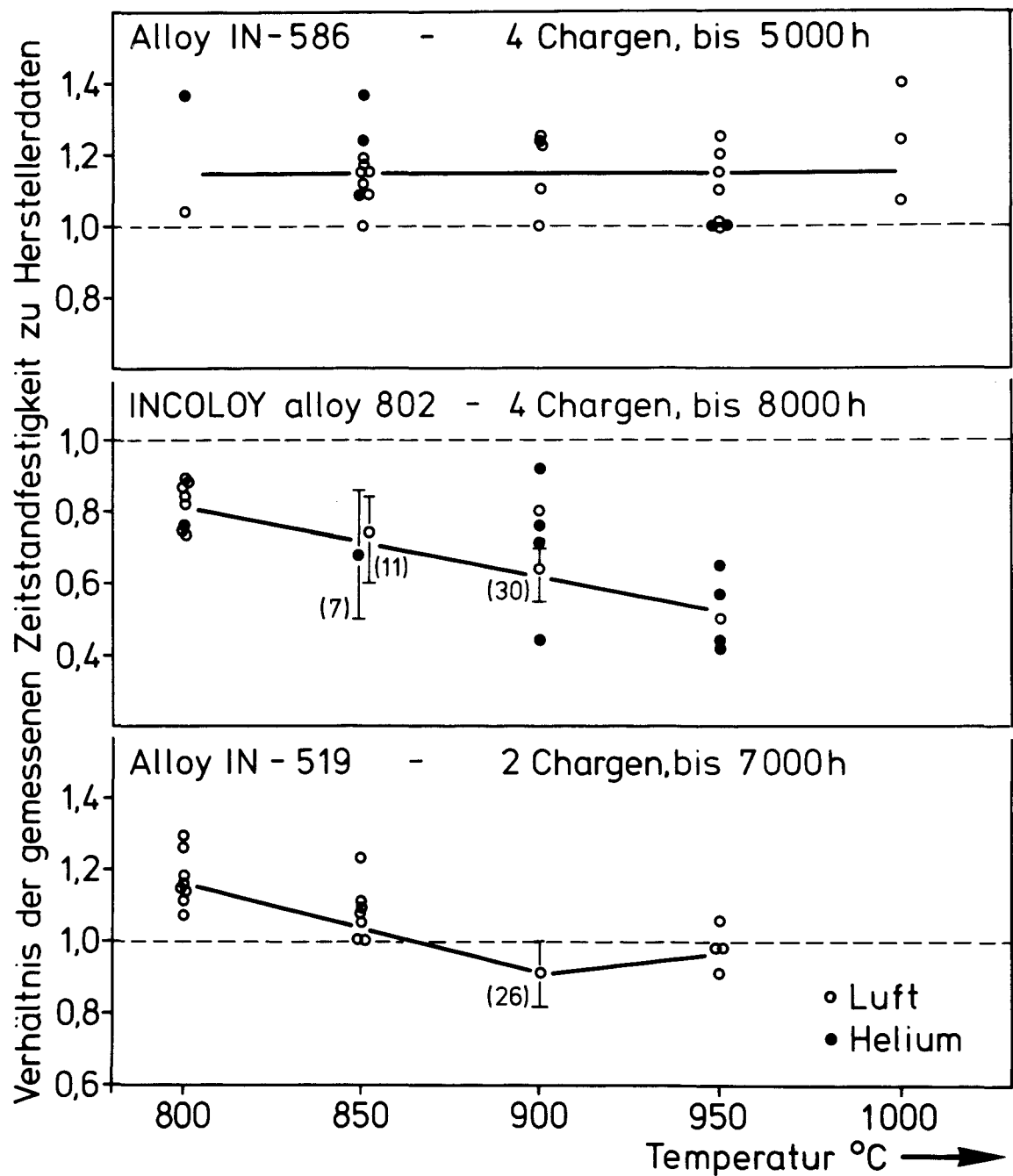


Bild 3



Vergleich vorhandener Daten an den PNP Legierungen mit der ISO-Anforderung.

Bild 4



KFA Vergleich der Herstellerangaben mit gemessenen Zeitstandergebnissen

Bild 5